


אורים ותמים
LUX ET VERITAS

ANNALES
DE PHYSIQUE

DOUZIÈME SÉRIE
des ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

ANNALES
DE PHYSIQUE

PAR MM.

MARCEL BRILLOUIN, MAURICE DE BROGLIE

ET

AIMÉ COTTON

TOME 3

— 1948 —

MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VIe

LES DIFFÉRENTS TYPES DE TRANSFORMATION DU CORPS PUR

Par Jean JAFFRAY
Maître de Conférences à la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand.

SOMMAIRE. — Cet exposé est consacré à l'étude des différents types de transformations que peuvent présenter les corps purs et, avant tout, à la *classification de ces transformations*. Il prend pour point de départ les travaux d'Ehrenfest, qui est le premier à avoir nettement défini l'ordre d'une transformation à partir des propriétés du potentiel thermodynamique et de ses dérivées successives. C'est dire qu'on a envisagé surtout le *point de vue thermodynamique*.

La *première partie* est consacrée au rappel des travaux d'Ehrenfest, à l'exposé des discussions qu'ils ont occasionnées et à la classification théorique des transformations possibles.

La *deuxième partie* rappelle les différentes méthodes utilisables pour la recherche des transformations et de leur ordre. A côté des méthodes à proprement parler thermodynamiques, il en existe un grand nombre d'autres qui ne permettent pas toujours de conclure sur l'ordre de la transformation qu'elles révèlent.

La *troisième partie* est la plus étendue. Elle passe en revue les différents types de transformations montrées par l'expérience. Les développements relatifs aux transformations dites du premier ordre, dont la plupart sont classiques, ont été réduits au minimum. Par contre, on a voulu dresser un tableau d'ensemble aussi complet que possible des transformations du deuxième ordre, dont le nombre s'est considérablement accru depuis une douzaine d'années. L'étude de ces transformations et de celles qui s'y rattachent s'étend ainsi sur sept chapitres.

La *quatrième partie*, enfin, a pour objet les théories générales proposées pour expliquer le mécanisme des transformations et, plus particulièrement, des transitions du deuxième ordre. Ces théories ne sont pas exposées ou discutées en détail, mais on a pensé qu'il pouvait être utile, comme introduction à une étude plus complète, de signaler les principales hypothèses et les différentes idées mises en œuvre dans ce domaine, sans toutefois développer des calculs souvent longs et pénibles.

PREMIÈRE PARTIE

INTRODUCTION

Rappel de quelques résultats de thermodynamique.

§ 1. **Equation d'État d'un corps pur; conséquences.** — Soit l'unité de masse d'un corps pur sous une phase unique, dans les conditions ordinaires [1]. Il existe une équation d'état $f(p, \sigma, \Theta) = 0$ entre la pression p, le volume spécifique σ et la température absolue Θ [2], si le corps en question a des propriétés indépendantes de ses transformations antérieures. Cette condition est généralement réalisée pour les phases fluides, mais, seulement en première approximation, pour les phases solides. L'existence de cette équation d'état indique que les propriétés du corps sont simplement fonction de deux variables indépendantes.

L'équation d'état, quand elle est connue, permet le calcul des grandeurs élastiques :

le coefficient vrai de dilatation à pression constante :

$$\alpha = \frac{1}{\sigma}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial \Theta}\right)_p; \qquad (1)$$

le coefficient vrai d'augmentation de pression à volume constant :

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial \Theta}\right)_\sigma; \qquad (2)$$

le coefficient vrai de compressibilité isotherme :

$$\chi = -\frac{1}{\sigma}\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_\Theta. \qquad (3)$$

L'existence de l'équation d'état entraîne, entre ces coefficients, la relation suivante, indépendante de la forme de $f(p, \sigma, \Theta) = 0$:

$$\alpha = p\beta\chi. \qquad (4)$$

§ 2. **Potentiel thermodynamique.** — Les grandeurs énergétiques sont calculées à partir des fonctions caractéristiques. Choisissons comme variables indépendantes la pression et la température absolue.

(1) Cela signifie que le corps en question n'est pas soumis à l'action d'un champ magnétique ou électrique.

(2) Les notations utilisées dans cet exposé sont celles qui sont préconisées par la section Thermodynamique et Chaleur du C. N. R. S.

La fonction caractéristique est le *potentiel thermodynamique spécifique à pression constante :*

$$G = U - \Theta S + p\sigma \tag{5}$$

où U est l'énergie interne spécifique et S l'entropie spécifique.
On établit facilement les relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \theta}\right)_p = -S \tag{6}$$

et :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_\theta = \sigma \tag{7}$$

puis, par une nouvelle dérivation :

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \theta^2} = -\frac{C_p}{\theta} = -\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_p \tag{8}$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p . \partial \theta} = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \theta}\right)_p = \alpha\sigma \tag{9}$$

$$-\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} = -\left(\frac{\partial \sigma}{\partial p}\right)_\theta = \chi\sigma. \tag{10}$$

Une nouvelle dérivation donne quatre nouvelles relations :

$$\frac{\partial^3 G}{\partial \theta^3} = -\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{C_p}{\theta}\right) \tag{11}$$

$$\frac{\partial^3 G}{\partial p^3} = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial p^2} \tag{12}$$

$$\frac{\partial^3 G}{\partial p . \partial \theta^2} = -\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{C_p}{\theta}\right) \tag{13}$$

$$\frac{\partial^3 G}{\partial p^2 . \partial \theta} = \frac{\partial^2 \sigma}{\partial p . \partial \theta} \tag{14}$$

§ 3. **Propriétés de la surface** $G(p, \Theta)$. — La fonction G est représentée par une surface qui est nécessairement concave vers le bas. En effet, avec les conventions de signes habituelles :

à $dp > 0$ correspond $d\sigma < 0$,
à $d\Theta > 0$ correspond $dQ > 0$, c'est-à-dire $dS > 0$.

On a donc :

$$dp . d\sigma < 0$$
$$- d\Theta . dS < 0$$

et $- d\Theta . dS + dpd\sigma < 0$, relation qui s'écrit :

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial \theta}\right) d\Theta + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right) dp < 0$$

et qui exprime qu'en chacun de ses points, la surface est au-dessous de son plan tangent.

La section de la surface par un plan $\Theta = C^{te}$ est une courbe dont la pente $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_\Theta = \sigma$ est constamment positive et décroissante quand p croît (fig. 1).

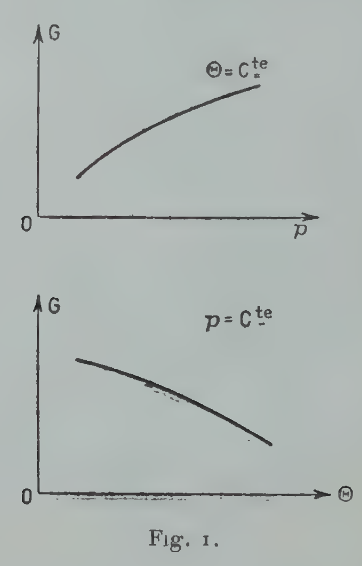


Fig. 1.

La section de la surface par un plan $p = C^{te}$ est une courbe dont la pente $\left(\frac{\partial G}{\partial \Theta}\right)_p = - S$ est constamment négative (fig. 1).

CHAPITRE PREMIER

Différentes transformations du corps pur ; classification d'Ehrenfest.

Ce chapitre est consacré à l'exposé des travaux d'Ehrenfest [1] (1), qui ont pour origine la découverte des propriétés singulières de l'hélium liquide (transformation λ de HeI en HeII). Ce savant, par une analyse du théorème de Gibbs et une généralisation de la formule de Clapeyron, a proposé une classification thermodynamique des trans-

(1) Les nombres entre [ ] renvoient à la bibliographie finale.

formations, précisé les propriétés de chaque type de transformations et préparé un cadre très général qu'on peut espérer voir se remplir un jour.

§ 4. **Transformations du premier ordre.** — Soient deux phases A et B d'un corps pur en équilibre réversible : le système est *univariant*. Les deux facteurs de l'équilibre : pression extérieure p et température extérieure Θ sont liés par une relation ; la température à laquelle les deux phases sont en équilibre est donc une fonction de la pression. C'est bien ce que l'expérience a montré pour les équilibres suivants :

1) cristal $\rightleftarrows$ liquide,
2) cristal $\rightleftarrows$ vapeur,
3) liquide $\rightleftarrows$ vapeur,
4) cristal $\alpha \rightleftarrows$ cristal β

et dans les suivants, étudiés moins complètement que les premiers :

5) cristal $\rightleftarrows$ état smectique,
6) état smectique $\rightleftarrows$ état nématique,
7) état nématique $\rightleftarrows$ liquide.

La relation entre p et Θ est représentée par une courbe C dans le plan Θop. C'est la *courbe de fusion* dans le premier cas, qui commence au point triple et pour laquelle on ne connaît pas de point critique pour les grandes valeurs de p. C'est la *courbe de sublimation* pour l'équilibre 2, qui se termine au point triple. C'est, pour l'équilibre 3, la *courbe de vaporisation*, comprise entre le point triple et le point critique. Pour une transformation polymorphique, la courbe d'équilibre est généralement comprise entre deux points triples.

Les transformations précédentes d'une phase A en une phase B, à une température constante sous une pression donnée sont appelées par Ehrenfest : *transformations du premier ordre*. En rappelant les conditions thermodynamiques des équilibres correspondants, nous trouverons ce qui caractérise ces transformations.

§ 5. **Propriétés du potentiel thermodynamique et de ses dérivées successives.** — *a*) Soit l'équilibre relatif à l'unité de masse d'un corps pur :

$$\text{Phase A} \rightleftarrows \text{Phase B.}$$

Le théorème de Gibbs indique que la condition d'équilibre est :

$$G_A = G_B.$$

G_A et G_B désignant les potentiels thermodynamiques spécifiques des deux phases.

Géométriquement, l'équilibre est réalisé en tout point de la courbe Γ commune aux surfaces $G_A(p, \Theta)$ et $G_B(p, \Theta)$. La projection de la courbe gauche Γ sur le plan Θop est la courbe C, appelée courbe d'équilibre.

Nous savons que les surfaces G_A et G_B sont concaves vers le bas; si on prolonge les deux surfaces au delà de la courbe Γ, c'est-à-dire dans la région où les phases A et B ne peuvent être observées qu'à l'état métastable, on remarque que, pour une température et une pression données, la phase stable correspond à la valeur la plus faible du potentiel thermodynamique (fig. 2).

b) Coupons l'ensemble des deux surfaces pour le plan $p = p_0$. On obtient deux courbes qui se coupent au point E correspondant à la température d'équilibre Θ_0 sous la pression p_0. La valeur de l'entropie à chaque température est $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial \theta}\right)_p$ c'est-à-dire, la valeur, changée

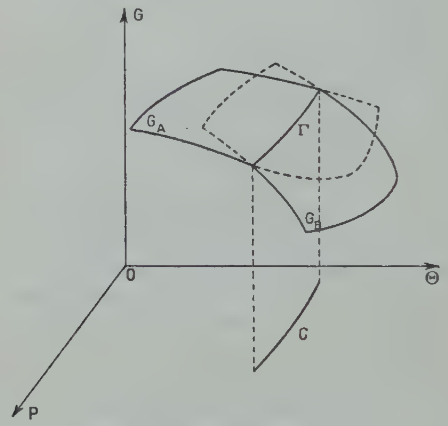


Fig. 2.

de signe, de la pente de la tangente à la courbe. En E, il y a deux tangentes ; il existe donc une discontinuité ΔS dans la valeur de l'entropie, quand on passe continuement de la phase A à la phase B, par températures croissantes :

$$\Delta S = S_B - S_A = \frac{\partial G_A}{\partial \theta} - \frac{\partial G_B}{\partial \theta} \text{ (fig. 3, } a).$$

Il en résulte qu'en E, la transformation s'accompagne d'une *chaleur latente* :

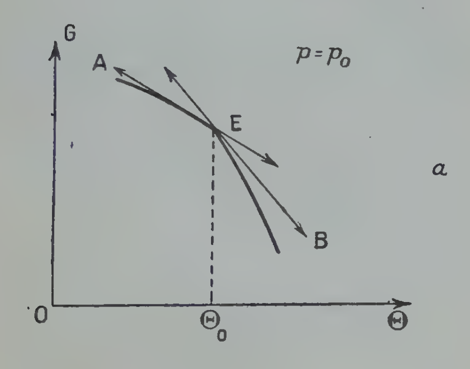
$$L_A^B = \Theta_0\left(\frac{\partial G_A}{\partial \theta} - \frac{\partial G_B}{\partial \theta}\right). \qquad (15)$$

De la même façon, l'intersection des deux surfaces G_A et G_B par le plan $\Theta = \Theta_0$ donne deux courbes se coupant en E où $p = p_0$. Pour une pression quelconque, le volume spécifique d'une phase est :

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_\theta$$

c'est-à-dire la valeur de la pente de la tangente à la courbe. Or, en E, il y a deux tangentes. Donc, il existe en E une *discontinuité* $\Delta\sigma$ *du volume spécifique*, quand on passe de la phase A à la phase B :

$$\Delta\sigma = \sigma_B - \sigma_A = \frac{\partial G_B}{\partial p} - \frac{\partial G_A}{\partial p} \text{ (fig. 3, } b\text{).} \qquad (16)$$



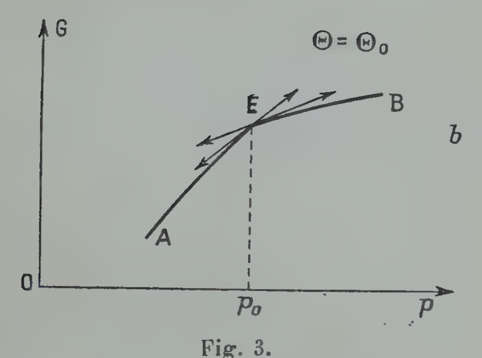


Fig. 3.

Les signes de L_A^B et de $\Delta\sigma$ sont tout à fait indépendants. L'application des lois du déplacement de l'équilibre montre que, si $L_A^B > 0$, la région de stabilité de la phase B est à droite de la courbe d'équilibre C ; si $\Delta\sigma$ est positif, la région de stabilité de la phase B est au-dessous de C.

La figure 4 résume les résultats précédemment énoncés.

c) L'existence d'une discontinuité pour l'entropie et le volume spécifique entraîne les conséquences suivantes : puisqu'il existe une chaleur latente de transformation, la chaleur spécifique à pression constante devient infiniment grande au point de transformation ; en

effet, la transformation met en jeu une certaine quantité de chaleur sans qu'il y ait variation de température.

De même, la discontinuité du volume spécifique donne au coefficient de dilatation cubique une valeur infiniment grande, au point de transformation.

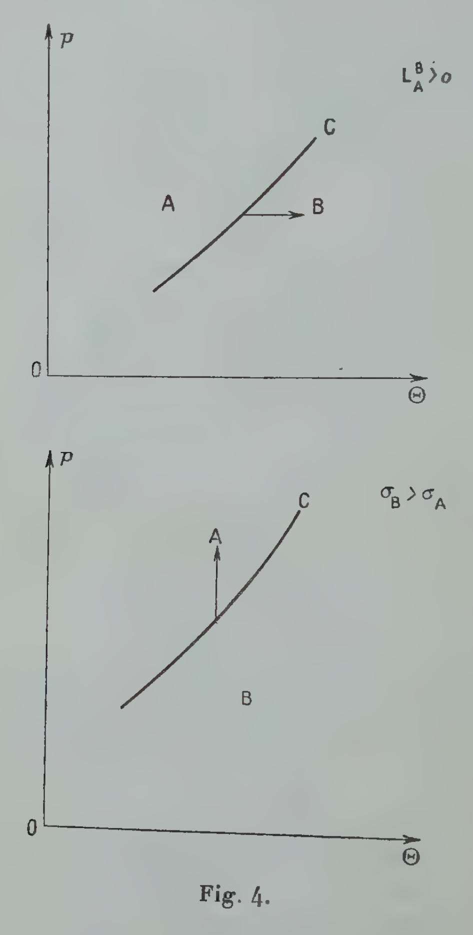


Fig. 4.

d) Non seulement les dérivées premières de G sont discontinues au point de transformation, mais généralement toutes les dérivées successives.

Par exemple, la discontinuité des dérivées secondes entraîne une discontinuité de la chaleur spécifique à pression constante, du coefficient de dilatation cubique et du coefficient de compressibilité isotherme, conformément aux équations (8), (9), (10).

En définitive, on peut caractériser une *transformation du premier ordre* par les conditions mathématiques suivantes : quand on traverse la courbe Γ, G *est une fonction continue, mais toutes les dérivées partielles de* G *par rapport à* p *et à* Θ *sont discontinues.*

§ 6. **Formule de Clapeyron.** — Supposons construite la surface $G(p, \Theta)$ relative à l'unité de masse des différentes phases stables (et non métastables) d'un corps pur. Elle présente plusieurs régions, analytiquement différentes, qui se coupent suivant certaines courbes Γ. Il est en effet impossible que cette surface présente un saut le long

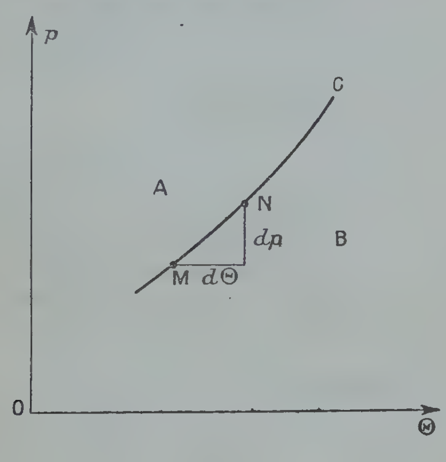


Fig. 5.

d'une courbe Γ, car alors $\frac{\partial G}{\partial \theta}$ et $\frac{\partial G}{\partial p}$, c'est-à-dire l'entropie et le volume spécifique, seraient infinis.

Soit C la projection de Γ sur Θ*op*. On a, tout le long d'une courbe C séparant les domaines des phases A et B :

$$G_A - G_B = 0 \text{ (fig. 5).}$$

En particulier en M :

$$G_A^M - G_B^M = 0$$

et en N :

$$G_A^N - G_B^N = 0.$$

Mais :

$$G_A^N = G_A^M + \frac{\partial G_A^M}{\partial \theta} d\Theta + \frac{\partial G_A^M}{\partial p} dp$$

$$G_B^N = G_B^M + \frac{\partial G_B^M}{\partial \theta} d\Theta + \frac{\partial G_B^M}{\partial p} dp$$

$d\Theta$ et dp désignant les variations de Θ et de p quand on passe de M en N, le long de la courbe C.

Ecrivons : $G_A^N - G_B^N = 0$, il vient :

$$\left[\frac{\partial G_A^M}{\partial \Theta} - \frac{\partial G_B^M}{\partial \Theta}\right] d\Theta + \left[\frac{\partial G_A^M}{\partial p} - \frac{\partial G_B^M}{\partial p}\right] dp = 0. \tag{17}$$

D'où :

$$\frac{dp}{d\Theta} = -\frac{\dfrac{\partial G_A^M}{\partial \Theta} - \dfrac{\partial G_B^M}{\partial \Theta}}{\dfrac{\partial G_A^M}{\partial p} - \dfrac{\partial G_B^M}{\partial p}}$$

ou :

$$\frac{dp}{d\Theta} = \frac{S_B - S_A}{\sigma_B - \sigma_A} \tag{18}$$

ou encore :

$$\frac{dp}{d\Theta} = \frac{L_A^B}{\Theta(\sigma_B - \sigma_A)} \tag{19}$$

C'est la formule classique de Clapeyron, applicable à toutes les transformations du premier ordre ; nous n'insisterons pas sur les conséquences bien connues qu'on en tire.

§ 7. **Equation dérivée de la formule de Clapeyron.** — L'équation (19) s'écrit :

$$\frac{L}{\Theta} = (\sigma_B - \sigma_A)\frac{dp}{d\Theta} = S_B - S_A.$$

Dérivons les deux membres par rapport à Θ :

$$\frac{d}{d\Theta}\left(\frac{L}{\Theta}\right) = \frac{\partial(S_B - S_A)}{\partial \Theta} + \frac{\partial(S_B - S_A)}{\partial p}\frac{dp}{d\Theta}.$$

Or : $\dfrac{\partial S}{\partial \Theta} = \dfrac{C_p}{\Theta}$ et : $\dfrac{\partial S}{\partial p} = -\dfrac{\partial \sigma}{\partial \Theta} = -\alpha\sigma.$

D'où :

$$\frac{C_B - C_A}{\Theta} = \frac{d}{d\Theta}\left(\frac{L}{\Theta}\right) + \frac{dp}{d\Theta}(\alpha_B\sigma_B - \alpha_A\sigma_A). \tag{20}$$

Cette équation permet le calcul de la dérivée de la chaleur latente de transformation, par rapport à la température ; elle conduit à d'autres conséquences intéressantes.

§ 8. **Transformations du deuxième ordre.** — a) *Définition.* — Supposons que la surface $G(p, \Theta)$, relative à l'unité de masse du corps pur présente une courbe singulière Γ, plus discrète que la précédente :

en chaque point de celle-ci, les *dérivées partielles premières de* G *restent parfaitement continues, mais les dérivées partielles secondes ont une discontinuité.* La modification réversible qui se produit alors en chaque point de Γ est appelée par Ehrenfest [1] : *transformation du deuxième ordre.*

Appelons A et B les deux régions de la surface G séparées par Γ; soit C la projection de Γ sur $po\Theta$.

En un point quelconque de Γ (ou de C) :

$$S_B = S_A.$$

Il n'y a donc pas de chaleur latente; mais, d'après (8), *la chaleur spécifique à pression constante présente une discontinuité :*

$$C_{p_B} - C_{p_A} = \Delta C_p.$$

On a encore $\sigma_B = \sigma_A$; mais, en vertu de (9), *le coefficient vrai de dilatation cubique possède une discontinuité* $\alpha_B - \alpha_A = \Delta\alpha$, et, en vertu de (10), *le coefficient vrai de compressibilité isotherme présente la discontinuité* $\chi_B - \chi_A = \Delta\chi$.

b) *Equation de Clapeyron généralisée.* — L'équation de Clapeyron prend ici la forme indéterminée :

$$\frac{dp}{d\Theta} = \frac{0}{0}.$$

Soient sur C deux points M et N infiniment voisins (fig. 5) :

En M : $S_B^M = S_A^M$ et $\sigma_B^M = \sigma_A^M$

En N : $S_B^N = S_A^N$ et $\sigma_B^N = \sigma_A^N$

avec les relations :

$$S_B^M + \frac{\partial S_B^M}{\partial \Theta} . d\Theta + \frac{\partial S_B^M}{\partial p} dp - \left[S_A^M + \frac{\partial S_A^M}{\partial \Theta} d\Theta + \frac{\partial S_A^M}{\partial p} dp \right] = 0$$

$$\sigma_B^M + \frac{\partial \sigma_B^M}{\partial \Theta} d\Theta + \frac{\partial \sigma_B^M}{\partial p} dp - \left[\sigma_A^M + \frac{\partial \sigma_A^M}{\partial \Theta} . d\Theta + \frac{\partial \sigma_A^M}{\partial p} dp \right] = 0$$

dp et $d\Theta$ désignant les variations simultanées de p et de Θ, quand on passe de M en N, le long de C. En tenant compte que $\frac{\partial S}{\partial p} = -\frac{\partial \sigma}{\partial \Theta}$, on obtient :

$$\frac{dp}{d\Theta} = \frac{1}{\Theta\sigma} \frac{C_{p_B} - C_{p_A}}{\alpha_B - \alpha_A} \tag{21}$$

équation de Clapeyron généralisée et :

$$\frac{dp}{d\Theta} = \frac{\alpha_B - \alpha_A}{\chi_B - \chi_A}. \tag{22}$$

L'équation (21) dérive d'ailleurs immédiatement de l'équation (20) en faisant $L = 0$ et $\sigma_B = \sigma_A$.

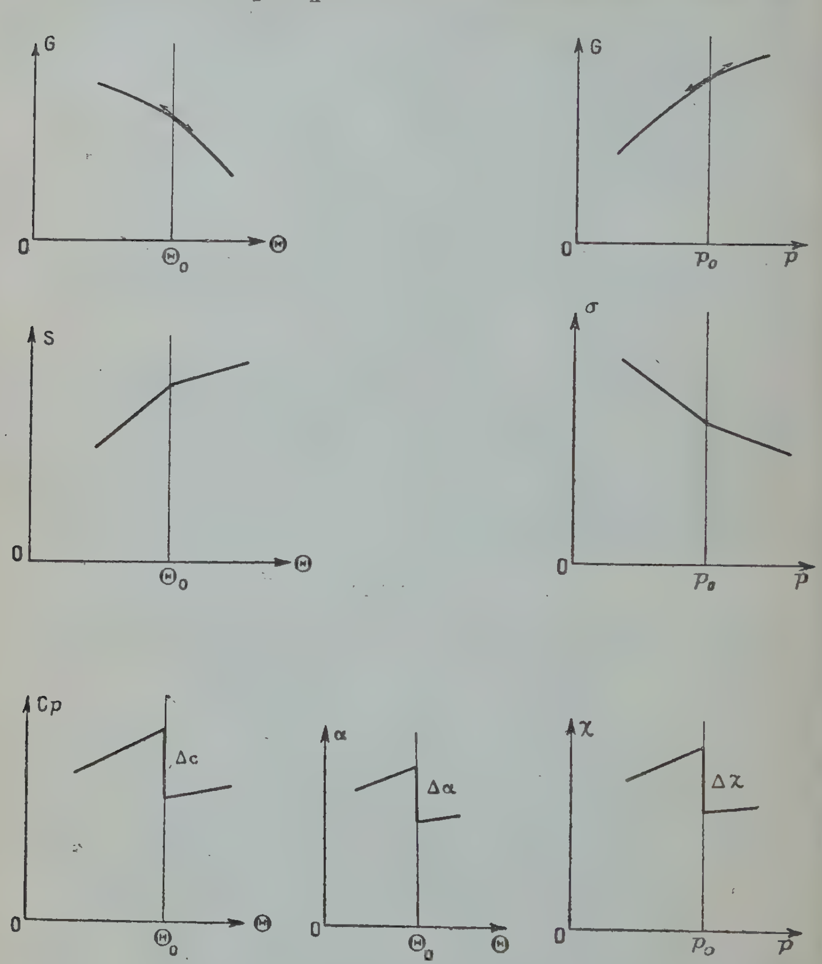


Fig. 6.

c) *Equation de Keesom-Ehrenfest.* — En égalant les seconds membres de (21) et (22), on arrive à l'équation de Keesom-Ehrenfest :

$$C_{p_B} - C_{p_A} = \frac{\Theta\sigma(\alpha_B - \alpha_A)^2}{\chi_B - \chi_A}$$

ou :

$$\Delta C_p = \Theta\sigma \frac{\Delta\alpha^2}{\Delta\chi} \tag{23}$$

obtenue aussi par Keesom [2] d'une manière très différente d'Ehrenfest.

Elle montre que ΔC_p et $\Delta\chi$ sont de même signe.

En résumé, une *transformation du deuxième ordre* est caractérisée par *l'absence de chaleur latente*, par la *continuité du volume spécifique*, par des *discontinuités de la chaleur spécifique, du coefficient de dilatation cubique, du coefficient de compressibilité, reliées entre elles par l'équation* (23) [1] (fig. 6).

§ 9. **Généralisation : transformations du troisième ordre.** — On peut généraliser les résultats précédents et imaginer une courbe singulière Γ, de la surface G, encore plus discrète que la précédente. Si, en chaque point de Γ, les dérivées partielles premières et secondes sont continues et les dérivées troisièmes discontinues, on aura une transformation du troisième ordre.

En raisonnant comme précédemment, on aura, pour les deux points M et N de la courbe C, les relations suivantes :

$$\frac{\partial^2 G_A^M}{\partial\theta^2} = \frac{\partial^2 G_B^M}{\partial\theta^2} \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 G_A^N}{\partial\theta^2} = \frac{\partial^2 G_B^N}{\partial\theta^2}$$

$$\frac{\partial^2 G_A^M}{\partial p\partial\theta} = \frac{\partial^2 G_B^M}{\partial p\partial\theta} \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 G_A^N}{\partial p\partial\theta} = \frac{\partial^2 G_B^N}{\partial p.\partial\theta}$$

$$\frac{\partial^2 G_A^M}{\partial p^2} = \frac{\partial^2 G_B^M}{\partial p^2} \quad \text{et} \quad \frac{\partial^2 G_A^N}{\partial p^2} = \frac{\partial^2 G_B^N}{\partial p^2}$$

En écrivant que $\frac{\partial^2 G_A^N}{\partial\theta^2} = \frac{\partial^2 G_A^M}{\partial\theta^2} + \frac{\partial^3 G_A^M}{\partial\theta^3}\,.d\theta + \frac{\partial^3 G_A^M}{\partial p\partial\theta^2}\,.dp$ et deux relations analogues, on obtiendra pour $\frac{dp}{d\theta}$ trois valeurs. En tenant compte des équations (8) à (14) on aura, en particulier :

$$\frac{dp}{\partial\theta} = \frac{1}{\theta\sigma}\,\frac{\dfrac{\partial C_{p_B}}{\partial\theta} - \dfrac{\partial C_{p_A}}{\partial\theta}}{\dfrac{\partial\alpha_B}{\partial\theta} - \dfrac{\partial\alpha_A}{\partial\theta}}$$

et :

$$\frac{dp}{d\theta} = \frac{\dfrac{\partial\alpha_B}{\partial\theta} - \dfrac{\partial\alpha_A}{\partial\theta}}{\dfrac{\partial\chi_B}{\partial\theta} - \dfrac{\partial\chi_A}{\partial\theta}}$$

(1) L'énergie interne spécifique U est continue à la température de transition, mais sa dérivée $C_v = \frac{\partial U}{\partial\theta}$ présente une discontinuité.

En égalant les seconds membres, on obtient l'équation :

$$\frac{\partial C_{p_B}}{\partial \theta} - \frac{\partial C_{p_A}}{\partial \theta} = \Theta \sigma \frac{\left(\frac{\partial \alpha_B}{\partial \theta} - \frac{\partial \alpha_A}{\partial \theta}\right)^2}{\frac{\partial \chi_B}{\partial \theta} - \frac{\partial \chi_A}{\partial \theta}} \tag{24}$$

qu'on comparera utilement à (23).

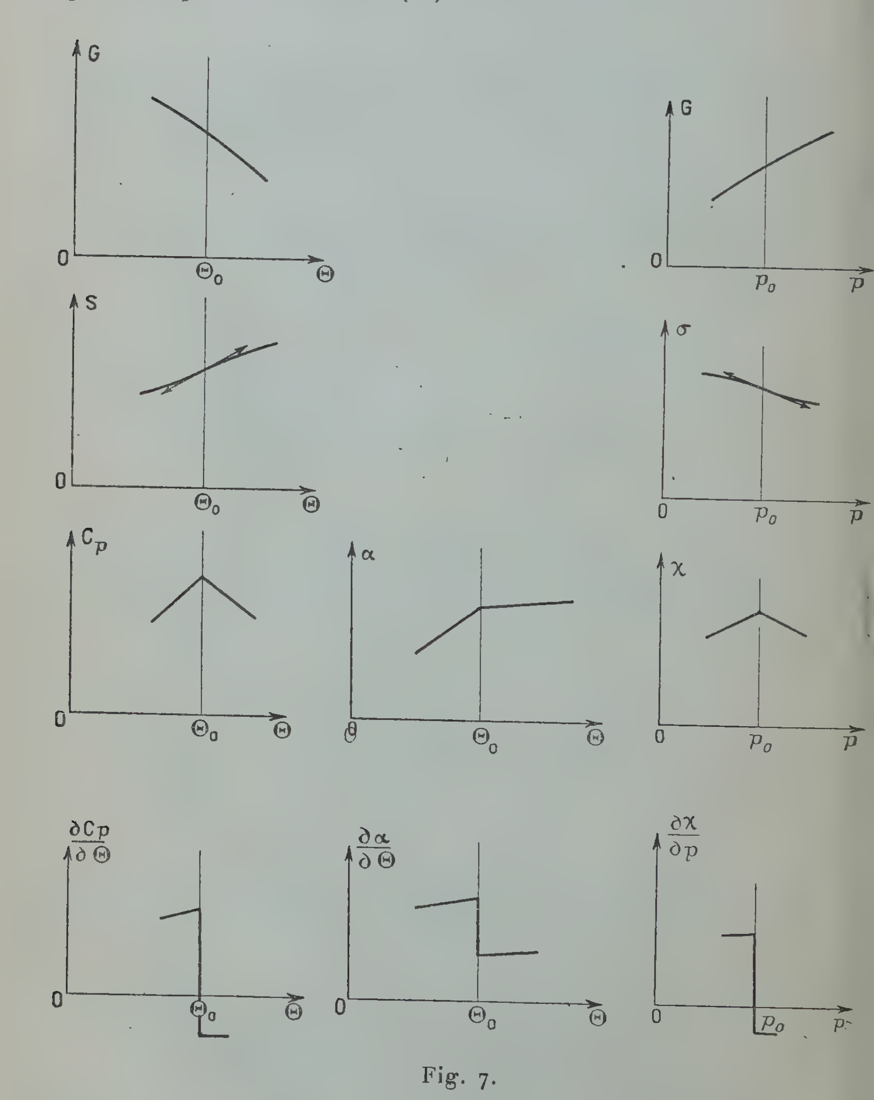


Fig. 7.

La figure 7 résume schématiquement les propriétés des transformations du troisième ordre.

§ 10. **Controverses au sujet de la classification d'Ehrenfest.** — Des discussions se sont élevées au sujet de la possibilité même de transformations du deuxième ordre, auxquelles prirent part notamment Justi et Laue [3] d'une part et Eucken [4]. L'examen de ces controverses est bien propre à mettre en lumière la nature des transformations d'ordre supérieur.

a) Reprenons la surface $G(p\Theta)$ dans le cas d'une transformation du deuxième ordre et attribuons provisoirement aux deux « états » correspondant aux régions A et B de la surface, séparées par la courbe singulière Γ, les propriétés de deux phases distinctes. Supposons que ces deux « états » A et B puissent exister à l'état métastable. La surface G sera prolongée en pointillé comme l'indique la figure 8, *a*. Les deux nappes de la surface sont tangentes le long de Γ et la région correspondant aux états métastables pourra être en dessous de la surface correspondant aux états stables : le potentiel thermodynamique d'un état métastable sera plus faible que pour un état stable : c'est une conclusion que la thermodynamique rejette. Donc (pour Justi et Laue), une transformation du deuxième ordre n'est pas possible.

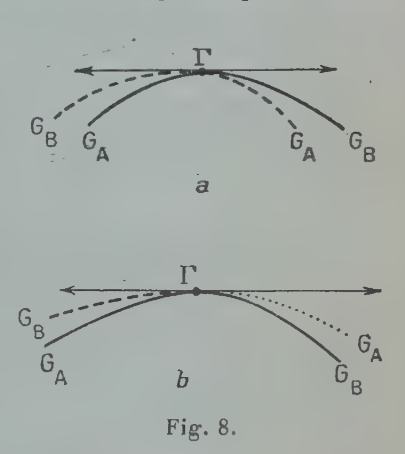


Fig. 8.

b) Mais, considérons une transformation du troisième ordre, au sens d'Ehrenfest : les deux nappes de la surface G, prolongées pour tenir compte d'états métastables possibles sont disposées comme l'indique la figure 8, *b*. Alors, comme dans le cas d'une transformation du premier ordre, les régions correspondant à la métastabilité sont au-dessus de la région de l'état stable, ce qui est conforme à la thermodynamique. C'est pourquoi Justi et Laue rattachent au troisième ordre la transformation HeI → HeII, qui est considérée aujourd'hui, comme le type même de la transformation du deuxième ordre.

c) L'erreur initiale de Justi et Laue consiste à considérer les « états » A et B comme des phases distinctes, au sens ordinaire de ce terme. Pourtant Ehrenfest s'était appliqué à réfuter cette objection avant même qu'elle ait été formulée, en faisant remarquer que, dans une transformation du deuxième ordre, il ne s'agit pas d'un change-

ment de phase ordinaire, mais d'une autre modification que, d'après lui, la thermodynamique n'est pas en mesure de préciser.

Le langage courant reproduit d'ailleurs fréquemment cette erreur ; des expressions comme « changement de phase du deuxième ordre » doivent être évitées. Les notations ne sont pas plus heureuses : on appelle fer α le fer au-dessous du point de Curie, fer β le fer au-dessus du point de Curie, fer γ le fer au-dessus de 903° C. On fait ainsi jouer le même rôle aux deux points de transformations : or le point de Curie est un point du deuxième ordre et celui de 903° C un point du premier ordre.

§ 11. **Ordre des équilibres d'après Lype.** — Récemment, Lype [289] a proposé de nouvelles définitions de l'*ordre des équilibres*, en utilisant le développement en série de Taylor de la fonction $G(p, \Theta)$ suivant les idées d'Epstein (*Text book of Thermodynamics*, 1937).

a) L'équilibre thermodynamique est caractérisé par l'égalité du potentiel thermodynamique à pression constante G, dans deux phases A et B. En un point figuratif $M,(p, \Theta)$, on a :

$$G_A(p, \Theta) = G_B(p, \Theta).$$

En un point infiniment voisin $N,(p + dp, \Theta + d\Theta)$ on a :

$$G_A(p + dp, \Theta + d\Theta) = G_B(p + dp, \Theta + d\Theta).$$

Développons en série de Taylor :

$$G(p + dp, \Theta + d\Theta) = G(p, \Theta) + \frac{1}{1!}\left(\frac{\partial G}{\partial p} dp + \frac{\partial G}{\partial \Theta} d\Theta\right) + \frac{1}{2!}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} dp^2 + 2\frac{\partial^2 G}{\partial p . \partial \Theta} . dp . d\Theta + \frac{\partial^2 G}{\partial \Theta^2} d\Theta^2\right) + \ldots$$

Les parenthèses sont les différentielles totales d'ordre 1, 2, ..., etc., c'est-à-dire : dG, d^2G, ...

En N, on peut donc écrire :

$$G_A + \frac{dG_A}{1!} + \frac{d^2G_A}{2!} + \ldots = G_B + \frac{dG_B}{1!} + \frac{d^2G_B}{2!} + \ldots$$

Si les dérivées premières de G ont des valeurs différentes pour les deux phases, la condition d'équilibre s'écrit :

$$dG_A - dG_B = 0 \qquad \text{ou :} \qquad d(G_B - G_A) = 0. \tag{25}$$

C'est un *équilibre du premier ordre*.

Si les dérivées premières de G_A sont égales aux dérivées premières de G_B, la condition d'équilibre s'écrit :

$$d^2G_A = d^2G_B \qquad \text{ou :} \qquad d^2(G_B - G_A) = 0. \tag{26}$$

C'est un *équilibre du deuxième ordre*...

Un équilibre du $n^{\text{ième}}$ ordre sera donc caractérisé par l'égalité des dérivées d'ordre 1, 2, ..., $n-1$ de G_A et G_B et par l'équation :

$$d^nG_B = d^nG_A \quad \text{ou :} \quad d^n(G_B - G_A) = 0,$$

avec les conditions :

$$\frac{\partial^n G_A}{\partial \Theta^n} \neq \frac{\partial^n G_B}{\partial \Theta^n}\,;\ \frac{\partial^n G_A}{\partial \Theta^{n-1}\partial p} \neq \frac{\partial^n G_B}{\partial \Theta^{n-1}\partial p}\,,\ \text{etc...}$$

b) *Equilibre du premier ordre.* — La condition (25) s'écrit :

$$\left(\frac{\partial G_B}{\partial p} - \frac{\partial G_A}{\partial p}\right)dp + \left(\frac{\partial G_B}{\partial \Theta} - \frac{\partial G_A}{\partial \Theta}\right)d\Theta = 0,$$

ou :

$$\frac{dp}{d\Theta} = \frac{-\left(\dfrac{\partial G_B}{\partial \Theta} - \dfrac{\partial G_A}{\partial \Theta}\right)}{\dfrac{\partial G_B}{\partial p} - \dfrac{\partial G_A}{\partial p}} = \frac{S_B - S_A}{\sigma_B - \sigma_A}\,.$$

C'est l'équation de Clapeyron.

c) *Equilibre du deuxième ordre.* — Les dérivées secondes de G_A ne sont pas toutes égales à celles de G_B. La relation $d^2(G_B - G_A) = 0$ s'écrit :

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{\partial^2 G_B}{\partial \Theta^2} - \frac{\partial^2 G_A}{\partial \Theta^2}\right)d\Theta^2 + 2\left(\frac{\partial^2 G_B}{\partial p \partial \Theta} - \frac{\partial^2 G_A}{\partial p . \partial \Theta}\right)dp . d\Theta \\ + \left(\frac{\partial^2 G_B}{\partial p^2} - \frac{\partial^2 G_A}{\partial p^2}\right)dp^2 = 0\end{aligned}\right\} \quad (27)$$

On tire pour $\dfrac{dp}{d\Theta}$ deux valeurs qu'on peut écrire, en tenant compte de (6), (7), (8), etc. :

$$\frac{dp}{d\Theta} = \frac{\dfrac{\partial \sigma_B}{\partial \Theta} - \dfrac{\partial \sigma_A}{\partial \Theta}}{\dfrac{\partial \sigma_B}{\partial \Theta} - \dfrac{\partial \sigma_A}{\partial \Theta}} \pm \left[\left(\frac{\dfrac{\partial \sigma_B}{\partial \Theta} - \dfrac{\partial \sigma_A}{\partial \Theta}}{\dfrac{\partial \sigma_B}{\partial p} - \dfrac{\partial \sigma_A}{\partial p}}\right)^2 + \frac{\dfrac{C_B}{\Theta} - \dfrac{C_A}{\Theta}}{\dfrac{\partial \sigma_B}{\partial p} - \dfrac{\partial \sigma_A}{\partial p}}\right]^{1/2} \qquad (28)$$

Cas particuliers. — 1) Une des dérivées secondes peut avoir la même valeur dans les deux « phases ». D'où les trois cas particuliers suivants :

(A) $\dfrac{\partial \sigma_B}{\partial p} = \dfrac{\partial \sigma_A}{\partial p}$, (égalité des coefficients de compressibilité),

(B) $C_B = C_A$,

(C) $\dfrac{\partial \sigma_B}{\partial \Theta} = \dfrac{\partial \sigma_A}{\partial \Theta}$, (égalité des coefficients de dilatation).

Dans le cas (A) :

$$\frac{dp}{d\theta} = \frac{1}{2} \frac{C_B - C_A}{\theta\left(\frac{\partial\sigma_B}{\partial\theta} - \frac{\partial\sigma_A}{\partial\theta}\right)} = \frac{1}{2} \frac{\Delta C}{\theta\sigma(\alpha_B - \alpha_A)} \tag{29}$$

qui diffère de la formule (21) d'Ehrenfest par le facteur $\frac{1}{2}$.

Dans le cas (B) :

$$\frac{dp}{d\theta} = -2 \frac{\frac{\partial\sigma_B}{\partial\theta} - \frac{\partial\sigma_A}{\partial\theta}}{\frac{\partial\sigma_B}{\partial p} - \frac{\partial\sigma_A}{\partial p}} = 2 \frac{\alpha_B - \alpha_A}{\chi_B - \chi_A} \tag{30}$$

qui diffère de la formule (22) d'Ehrenfest par le facteur 2.

Dans le cas (C) enfin :

$$\frac{dp}{d\theta} = \pm \left[\frac{\frac{C_B}{\theta} - \frac{C_A}{\theta}}{\frac{\partial\sigma_B}{\partial p} - \frac{\partial\sigma_A}{\partial p}} \right]^{1/2} \tag{31}$$

2) Jusqu'à présent, on a supposé le discriminant D de l'équation (27) différent de zéro (et positif).

Si on suppose $D \equiv 0$, on obtient la racine double :

$$\frac{dp}{d\theta} = \frac{\alpha_B - \alpha_A}{\chi_B - \chi_A},$$

qui est la formule (22) *d'Ehrenfest*, ou, en tenant compte que $D \equiv 0$:

$$\frac{dp}{d\theta} = \frac{\Delta C}{\theta\sigma(\alpha_B - \alpha_A)},$$

qui est la formule (21) *d'Ehrenfest.*

La condition $D \equiv 0$ signifie que les surfaces G_A et G_B sont en contact tout le long d'une partie finie de la courbe d'équilibre.

d) Lype considère que sa définition de l'équilibre du deuxième ordre, *qui est plus générale que celle d'Ehrenfest*, doit correspondre à la réalité physique. Puisque ses formules (29) et (30) diffèrent de celles d'Ehrenfest, c'est à l'expérience d'indiquer quelles sont celles qui représentent le mieux les phénomènes.

Il s'adresse pour cela à la courbe Λ de l'hélium liquide (voir troisième partie, chap. IV) ; *il admet l'égalité des coefficients de compressibilité* de HeI et HeII ; la formule (29) lui donne alors : $\frac{dp}{d\theta} = -75$ atm./degré, alors que la formule d'Ehrenfest donne la moitié, et l'extrapolation des mesures de Keesom : — 63 atm./degré.

Il opère de même avec la courbe Λ du méthane (voir troisième partie, chap. V) et trouve un résultat aussi favorable [1].

§ 12. **Opinion de Bridgman.** — Bridgman [290] a fait connaître sont opinion sur le point de vue de Lype.

Pour ce physicien, on se trouve en présence de deux conceptions différentes des phénomènes physiques qui s'excluent l'une l'autre. Les définitions de la transformation du deuxième ordre de Lype et d'Ehrenfest ne coïncident pas, la seconde étant beaucoup plus restrictive que la première.

Pour Lype, en effet, un équilibre du deuxième ordre se produit en un *point isolé* M du plan $p\text{O}\Theta$. Par ce point M passent *deux courbes d'équilibre du premier ordre* qui partagent le plan en quatre quadrants, la phase A étant en équilibre stable dans deux quadrants opposés, la phase B dans les deux autres. Or ce n'est pas ce que montre l'expérience.

Avec Ehrenfest, au contraire, on est en présence d'un *cas dégénéré* : les deux courbes d'équilibre se sont confondues en une seule, le long de laquelle les surfaces G_A et G_B sont tangentes. Or cette courbe unique, en chaque point de laquelle il y a équilibre du deuxième ordre, a été trouvée expérimentalement, dans le cas de l'hélium liquide, par exemple.

Puisque les hypothèses d'Ehrenfest s'appliquent rigoureusement à la courbe Λ de l'hélium, la formule (21) devient une *identité* mathématique, dont on peut faire usage pour vérifier l'accord « interne » des résultats expérimentaux.

Que les mesures de Keesom, extrapolées par Lype, ne satisfassent pas à la formule d'Ehrenfest cela signifie, ou bien que la précision des mesures est insuffisante, ou bien que l'extrapolation de Lype est injustifiée. Or, admettre l'égalité de compressibilité des deux héliums, comme le fait Lype, revient à considérer comme deuxième courbe de transformation (que réclame sa définition) celle qui est définie par $d\Theta = 0$, dont il n'y a pas la moindre évidence expérimentale. Les mêmes reproches s'appliquent à l'exploitation par Lype des mesures de Clusius et Perlick sur le méthane [150].

Bridgman préconise d'ailleurs pour la définition des transformations du deuxième ordre une méthode géométrique quasi intuitive, *qui conduit aux relations d'Ehrenfest.*

(1) Dans le même ordre d'idées, Lype, se référant à des mesures déjà anciennes de la chaleur spécifique du nickel et de sa dilatation, affirme que la transition au point de Curie est du troisième ordre. Aujourd'hui qu'on a mesuré la discontinuité de la chaleur spécifique et du coefficient de dilatation, le doute ne semble plus permis : la transition du nickel au point de Curie est bien du deuxième ordre.

Soit $Z = f(x, y)$. La figure 9 montre les variations de Z en fonction de x pour deux valeurs de y : y_0 et $y_0 + dy$. Z est continue, mais les dérivées premières sont discontinues le long d'une ligne qui partage le plan en deux régions A et B.

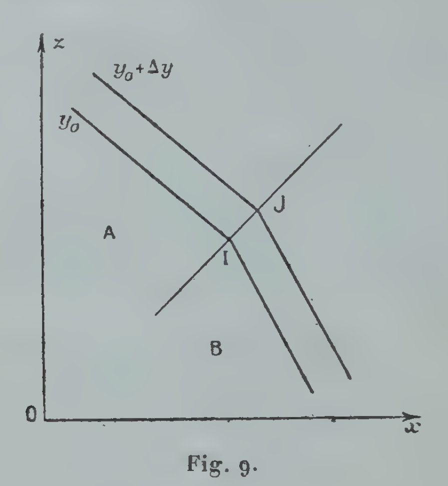


Fig. 9.

On a :

$$Z_A^J = Z_A^I + \frac{\partial Z_A}{\partial x} dx + \frac{\partial Z_A}{\partial y} dy$$

$$Z_B^J = Z_B^I + \frac{\partial Z_B}{\partial x} dx + \frac{\partial Z_B}{\partial y} dy.$$

D'où on tire immédiatement :

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{\dfrac{\partial Z_A}{\partial x} - \dfrac{\partial Z_B}{\partial x}}{\dfrac{\partial Z_A}{\partial y} - \dfrac{\partial Z_B}{\partial y}}. \tag{32}$$

En spécialisant les variables, on obtient un grand nombre de relations thermodynamiques.

Par exemple, si $Z \equiv G$, $x \equiv \Theta$, $y \equiv p$, (32) est l'équation de Clapeyron classique.

Si on suppose $Z \equiv S$, puis $Z \equiv \sigma$, on établit les équations (21) et (22) d'Ehrenfest.

Ce qui, d'après Bridgman, reste positif dans l'analyse de Lype, c'est la possibilité d'une transition du deuxième ordre au point d'intersection de deux courbes de transformation du premier ordre. Il ne semble pas que, jusqu'à présent, une telle constatation ait été faite.

§ 13. **Caractères des transformations du deuxième ordre.** — Indiquons rapidement le caractère général qu'on prête actuellement aux transformations du second ordre, sans sortir du domaine de la thermodynamique, en anticipant sur quelques résultats qui seront exposés plus complètement dans la quatrième partie.

Dans le cas le plus simple, les phénomènes qui caractérisent le premier ordre ont lieu entièrement à une température fixe, sous une pression donnée. Les phénomènes qui aboutissent à une transformation du deuxième ordre se manifestent dans un domaine étendu de températures, pour se terminer brusquement à une certaine température

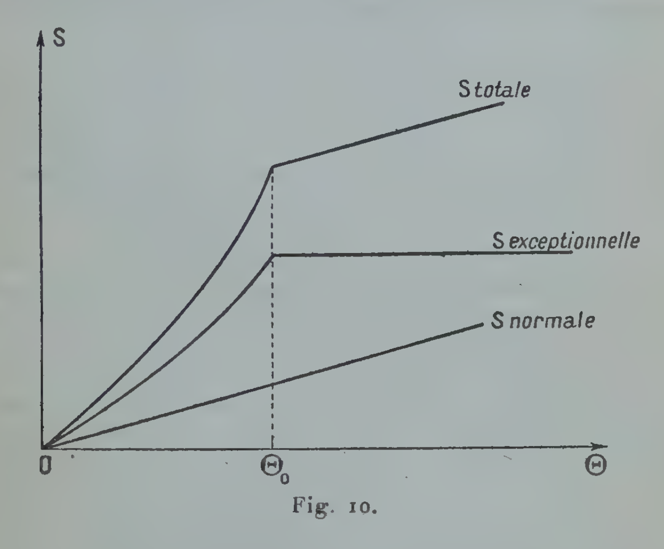


Fig. 10.

ture Θ_0. En partant d'une température très inférieure à Θ_0, on assiste au début, d'abord lent d'un phénomène, qui évolue de plus en plus intensément à mesure qu'on s'approche de Θ_0.

On peut dire que ce phénomène est la *substitution graduelle du désordre à l'ordre*, en entendant ces termes dans un sens très général, qu'il conviendra de préciser dans chaque cas particulier.

On peut appeler « désordre normal », celui qui est provoqué par une élévation de température dans un corps pur sans transformation et qui manifeste l'agitation thermique ; il s'accompagne d'une « croissance normale » de l'entropie. Mais, si, en plus du précédent, un désordre exceptionnel s'établit, l'entropie manifeste une croissance exceptionnelle. Si à la température Θ_0, le désordre exceptionnel est complet, la croissance exceptionnelle de l'entropie cesse. La courbe $S(\Theta)$ présente donc à Θ_0 un point où la tangente voit sa pente diminuer brusquement. On voit donc que, simultanément, dans le

domaine où le désordre exceptionnel s'établit, il existe une *chaleur spécifique exceptionnelle* qui disparaît brusquement à Θ_0. C'est l'origine de la chute brusque de chaleur spécifique ΔC, à Θ_0, qui caractérise les transformations du deuxième ordre (fig. 10).

Il serait désirable que le langage rappelle cette différence essentielle entre les deux types de transformations. E. Brun [5], par exemple, distingue la *température de transformation* pour le premier ordre, de la *température de transition* pour le second. Malheureusement, à l'heure actuelle, la plupart des auteurs ont déjà pris l'habitude d'utiliser indifféremment les termes : transformation et transition, comme deux synonymes, parfois même sans préciser l'ordre.

CHAPITRE II

Classification plus détaillée des transformations.

La distinction établie par Ehrenfest entre les transformations de divers ordres est extrêmement générale, puisqu'elle ne porte que sur les propriétés du potentiel thermodynamique et de ses dérivées successives.

En utilisant la méthode d'Ehrenfest et sans sortir du cadre qu'il a tracé, on peut chercher à diversifier davantage la classification des transformations. Il s'agit de trouver les formes possibles des surfaces $G(p, \Theta)$ qui ne soient pas en contradiction avec la thermodynamique ou, ce qui revient au même, de leurs sections par des plans parallèles aux plans de coordonnées. Une telle recherche a été amorcée par Mayer et Strecter [6]. C'est en nous inspirant de leur travail que nous allons détailler les types de transformations possibles et les types intermédiaires. La troisième partie de cet exposé indiquera quelles sont celles de ces transformations qui ont été effectivement observées.

A ce sujet, une question se pose, qu'il est difficile de résoudre d'un coup : c'est celle de la *terminologie*. Une même expression a été souvent utilisée par différents auteurs avec des acceptions différentes et inversement, la même transformation a été désignée par des termes divers, considérés comme synonymes. On ne voudra voir dans la terminologie adoptée ici qu'une base de discussion en vue de fixer ultérieurement la nomenclature.

§ **14. Transformations du premier ordre proprement dites.** — *a*) Le cas le plus simple est celui des *transformations du premier ordre strictement brusques*. Les surfaces G_A et G_B se coupent suivant

la courbe Γ d'une façon absolument quelconque. La transformation est franchement discontinue ; on n'en soupçonne pas l'existence quand on s'approche très près de la température de transforma-

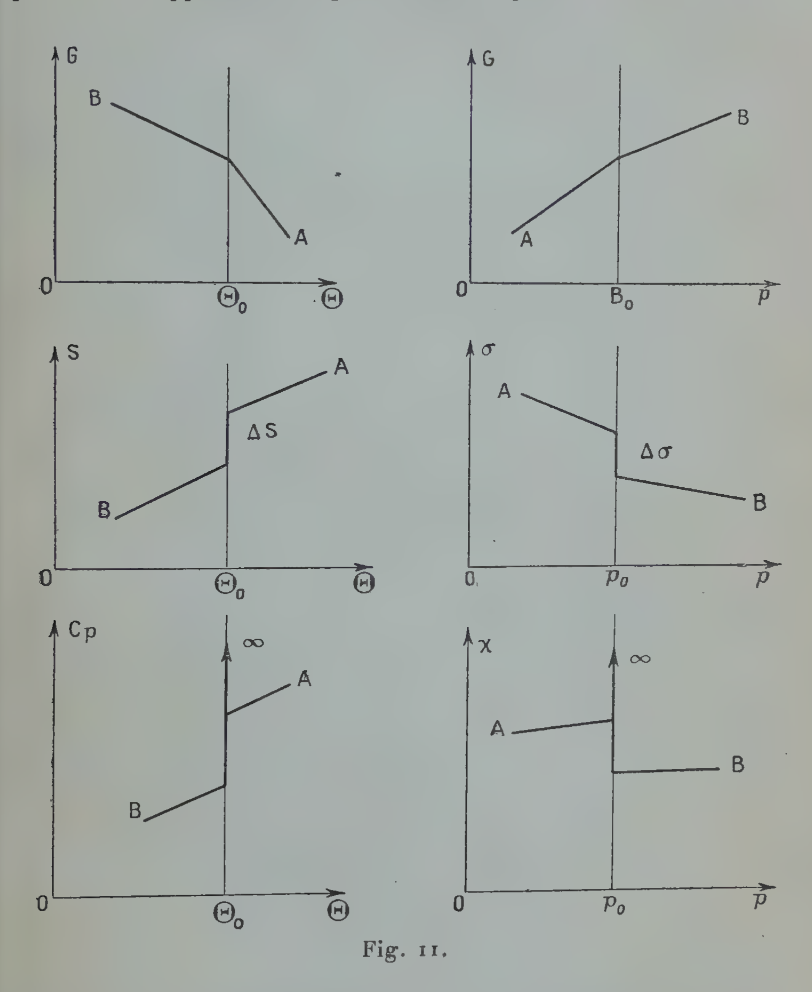


Fig. 11.

tion Θ_0 ; la chaleur spécifique, les coefficients de dilatation et de compressibilité restent « normaux ». A la température Θ_0, C_p, α et χ deviennent brusquement infiniment grands ; ils reprennent de nouvelles valeurs sitôt Θ_0 franchie. La figure 11 résume les propriétés de telles transformations.

S'il s'agit, en particulier, d'une transformation polymorphique cristal A → cristal B, elle est, suivant l'expression des cristallogra-

phes : *non paramorphique*, c'est-à-dire que l'édifice cristallin correspondant à la phase A est complètement différent de celui de la

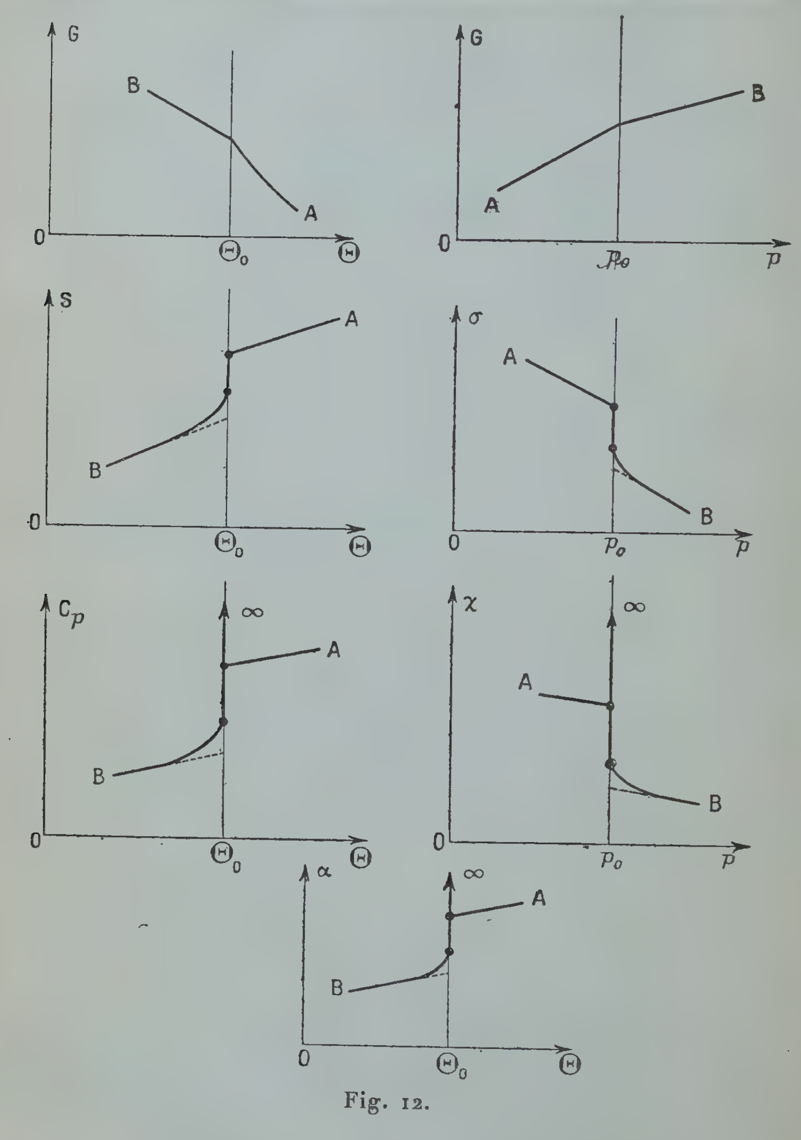


Fig. 12.

phase B. Une lame cristalline transparente, taillée dans A, cesse de l'être au-dessus de Θ_0, car elle est transformée en une série de microcristaux orientés d'une autre façon que dans le cristal primitif.

b) On peut imaginer que la transformation, au lieu d'être si brutale que précédemment, soit en quelque sorte *annoncée* par une

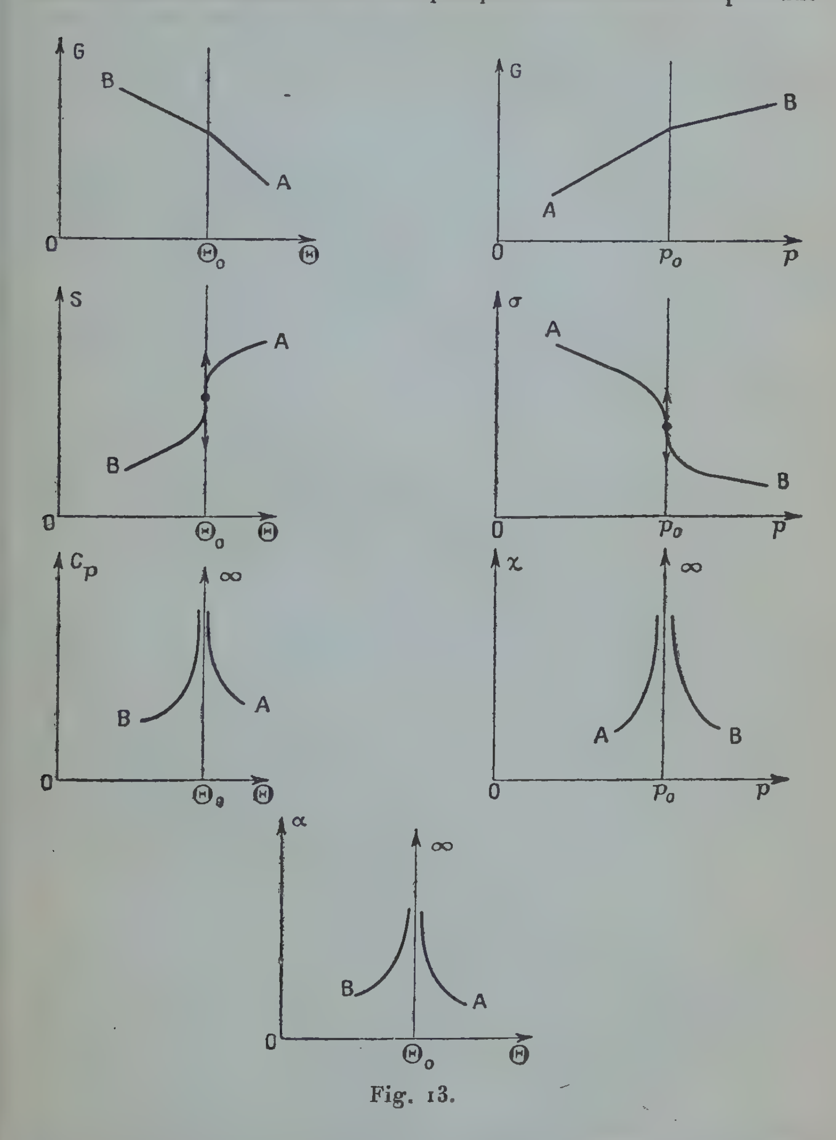


Fig. 13.

variation « anormale », de S et de σ, avant la température Θ_0 et dans le sens même où ces grandeurs subiront les discontinuités à la température de transformation.

Si cette dernière transformation intéresse un cristal, il pourra se faire que l'édifice cristallin résiste à la transformation finale brusque, à une déformation homogène petite près, qu'une lame cristalline transparente A le reste sous la forme B, que la transformation enfin se traduise simplement au point de vue cristallographique par la formation de mâcles. On reconnaît là les caractères que les cristallographes attribuent aux *transformations paramorphiques*.

Il n'est pas indiqué d'appliquer le terme paramorphique à des transformations qui n'ont plus pour siège les cristaux. Aussi nous proposons de les appeler d'une façon générale : *transformations du premier ordre annoncées*, par opposition aux transformations strictement brusques. Les transformations paramorphiques en seront donc un cas particulier.

Une transformation du premier ordre annoncée peut l'être dans le sens A → B et non en sens inverse (fig. 12). Mais on peut aussi imaginer qu'elle l'est dans les deux sens.

§ 15. **Transformations du premier ordre limites.** — Imaginons que la courbe $S(\Theta)$ soit composée de deux parties, l'une, correspondant aux basses valeurs de Θ, concave vers le haut, l'autre concave vers le bas, qui, pour Θ_0, se raccordent en un point où la tangente (d'inflexion) est verticale. S ne présente donc plus de discontinuité. La courbe $\sigma(\Theta)$ aura une forme analogue. Quant à la courbe $\sigma(p)$, elle possède aussi une tangente d'inflexion verticale pour p_0, sa concavité étant tournée vers le bas pour les faibles pressions et vers le haut pour les pressions supérieures à p_0 (fig. 13).

Dans une telle transformation, il n'y a plus de chaleur latente, plus de variation brusque du volume spécifique, mais C_p, α, χ augmentent indéfiniment quand on approche de Θ_0 (ou de p_0) par valeurs supérieures ou inférieures. C'est en ce sens qu'on peut encore dire que la transformation est du premier ordre. Mais, comme elle est la limite d'une transformation annoncée dans les deux sens, nous proposons de l'appeler : *transformation du premier ordre limite*.

§ 16. **Transformations diffuses.** — Imaginons une transformation dans laquelle l'entropie et le volume spécifique demeurent continus comme dans le cas des transformations limites, mais où la tangente d'inflexion, au lieu d'être verticale, est inclinée.

A la température Θ_0 qui correspond au point d'inflexion, la chaleur spécifique passe par un maximum ; il en est de même pour les coefficients α et χ. Il n'y a pas de chaleur latente, pas de variation brusque de volume : aucun des caractères d'une transformation du premier ordre n'est conservé. L'absence de chaleur latente et la continuité du volume spécifique rappellent bien les transformations du second

ordre, mais ni C_p, ni α, ni χ ne présentent de discontinuité. Ce sont donc des transformations d'un type particulier que nous appellerons *transformations diffuses* (fig. 14).

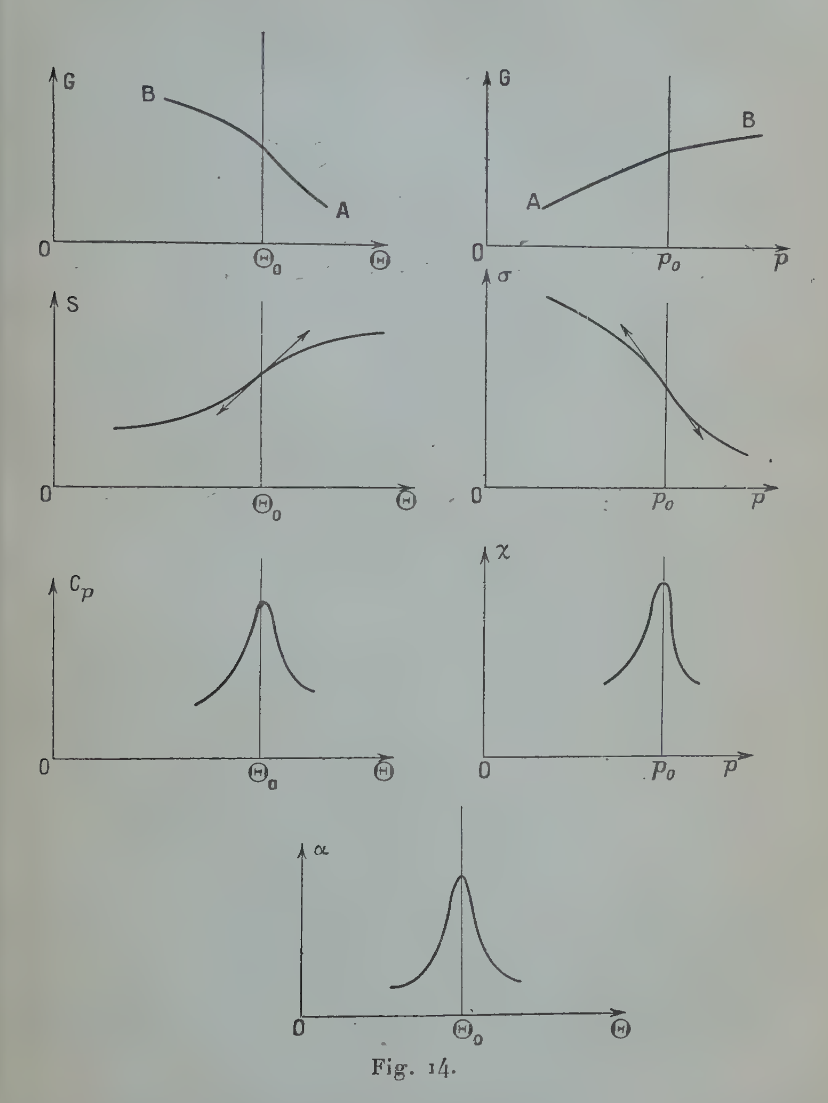


Fig. 14.

§ 17. **Transformations du second ordre de type Λ.** — Parmi les transformations du deuxième ordre, un type particulier, qui a été rencontré pour la première fois dans le cas de l'hélium liquide, joue un

rôle considérable : c'est la *transformation* λ. Elle tire son nom de la forme particulière de la courbe $C_p(\Theta)$.

La courbe $S(\Theta)$ est continuellement croissante ; aux basses températures, sa concavité est tournée vers le haut et la pente de la courbe croît avec Θ. A une certaine température Θ_λ (sous une pression donnée), cette pente atteint son maximum et brusquement prend une

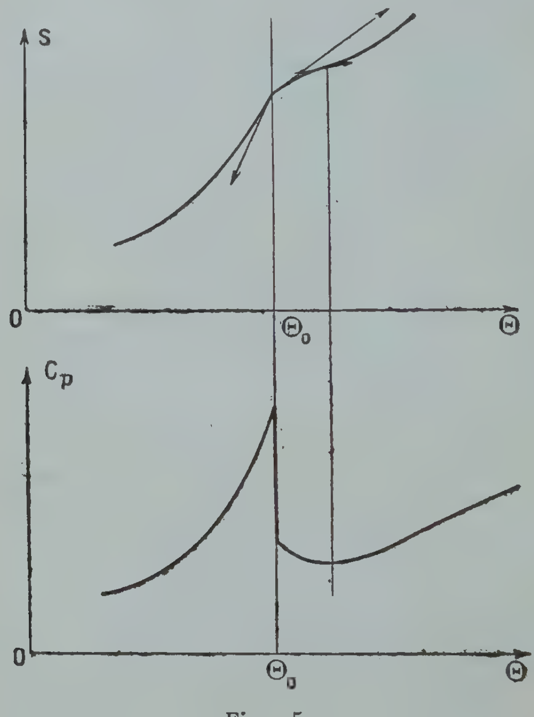


Fig. 15.

valeur plus faible : la courbe $S(\Theta)$ présente donc une brisure. Pour $\Theta > \Theta_\lambda$, la courbe est d'abord concave vers le bas, puis sa concavité change de sens. Il en résulte pour la courbe $C_p(\Theta)$ une forme caractéristique où l'on observe un minimum après la chute verticale (fig. 15). C'est à l'expérience de dire si toutes les transformations du second ordre sont du type λ.

Depuis Ehrenfest qui a introduit cette terminologie, on a malheureusement élargi la signification de l'expression transformation λ, jusqu'à l'appliquer à des transformations qui ne sont pas du second ordre.

§ 18. **Propriétés thermodynamiques des différents types de transformations.** — Nous ne revenons pas sur les propriétés thermodynamiques des transformations du premier et du second ordre proprement dites : formule de Clapeyron et formule dérivée, formules d'Ehrenfest. Occupons-nous des transformations diffuses et des transformations du premier ordre limites.

a) *Transformations diffuses.* — Bien que la température Θ_0 du point d'inflexion de S joue un rôle expérimental particulier, il n'y a plus, à proprement parler de température de transformation, mais cette dernière s'effectue dans tout un domaine de températures où

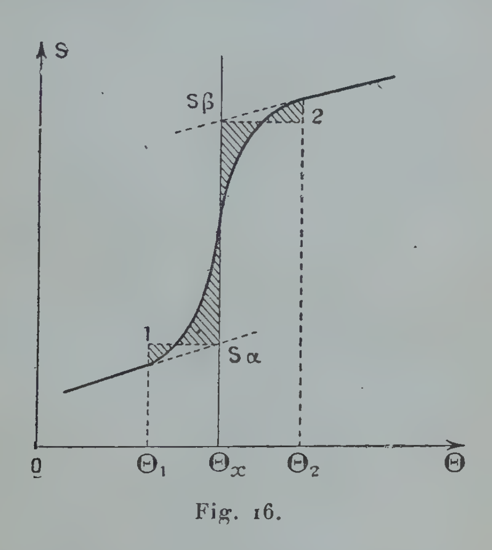


Fig. 16.

l'entropie varie rapidement. Rutgers et Wonthuysen [7] ont montré que ces transformations vérifient la formule de Clapeyron, à condition d'introduire dans le domaine précédent des grandeurs fictives.

Définissons d'abord une température fictive de transformation : Θ_x. Prolongeons rectilignement la courbe $S(\Theta)$ à partir du point A_1 où S commence à varier rapidement (fig. 16). La droite coupe la verticale Θ_x en S_α. Faisons de même en A_2 ; on obtient le point d'ordonnée S_β sur la verticale Θ_x. Θ_x est alors défini par la condition :

$$\int_{\Theta_1}^{\Theta_x}(S - S_\alpha)d\Theta + \int_{\Theta_x}^{\Theta_2}(S - S_\beta)d\Theta = 0. \qquad (33)$$

Θ_x est donc défini par la condition que la somme algébrique des aires hachurées soit nulle.

Dans le domaine $\Theta_1\Theta_2$, les potentiels thermodynamiques fictifs sont définis par les relations :

$$dG_\alpha = -S_\alpha d\Theta + \sigma_\alpha dp$$
$$dG_\beta = -S_\beta d\Theta + \sigma_\beta dp$$

où σ_α et σ_β sont les volumes spécifiques correspondant à S_α et S_β.

Ces définitions font que, pour $\Theta = \Theta_x$, les potentiels thermodynamiques fictifs sont égaux. En effet, on a, avec des notations visibles :

$$G_\alpha(x) = G_\alpha(1) + \int_1^x \left(\frac{\partial G_\alpha}{\partial \Theta}\right)_p d\Theta = G_\alpha(1) - \int_1^x S_\alpha d\Theta$$
$$G_\beta(2) = G_\beta(x) + \int_x^2 \left(\frac{\partial G_\beta}{\partial \Theta}\right)_p d\Theta = G_\beta(x) - \int_x^2 S_\beta d\Theta$$

D'où :

$$G_\alpha(x) - G_\beta(x) = \int_1^2 S d\Theta - \int_1^x S_\alpha . d\Theta - \int_x^2 S_\beta d\Theta$$
$$= \int_1^x (S - S_\alpha) d\Theta + \int_x^2 (S - S_\beta) d\Theta = 0$$

d'après (33).

A cette température Θ_x, l'entropie fictive passe brusquement de la valeur $S_\alpha(x)$ à la valeur $S_\beta(x)$ et le volume fictif de $\sigma_\alpha(x)$ à $\sigma_\beta(x)$. On peut donc définir la chaleur latente fictive :

$$L = \frac{S_\beta(x) - S_\alpha(x)}{\Theta_x}. \tag{34}$$

Différentions la relation : $G_\alpha(x) = G_\beta(x)$.

On obtiendra par un calcul analogue à celui du § 6 la formule de Clapeyron :

$$\frac{dp}{d\Theta_x} = \frac{S_\beta(x) - S_\alpha(x)}{\sigma_\beta(x) - \sigma_\alpha(x)} = \frac{L}{\Theta_x(\sigma_\beta(x) - \sigma_\alpha(x))}. \tag{35}$$

On pourra définir, comme précédemment, les chaleurs spécifiques fictives dans le domaine A_1A_2 et obtenir la formule dérivée de l'équation de Clapeyron reliant ces chaleurs spécifiques fictives.

Il faut bien noter qu'en général Θ_x est différent de Θ_0. Mais, en choisissant convenablement A_1 et A_2, il doit être possible de les faire coïncider.

b) *Transformation du premier ordre limite.* — Dans les calculs précédents, on n'a fait intervenir à aucun moment le point d'inflexion de la courbe $S(\Theta)$, ni la valeur de la pente de la tangente d'inflexion. Les calculs restent donc valables quand la tangente d'inflexion est verticale, c'est-à-dire dans le cas d'une transformation du premier ordre limite.

§ 19. **Chaleur de transition et entropie de transition.** — Il reste bien entendu que les transformations d'ordre supérieur ont une chaleur latente nulle et que l'entropie spécifique est parfaitement continue à la température de transition.

Certains auteurs parlent néanmoins, pour les transformations du deuxième ordre, de *chaleur de transition* et d'*entropie de transition* ; certaines théories font aussi intervenir ces grandeurs. Comment sont-elles définies ?

Supposons connue la courbe $C_p(\Theta)$. *La chaleur spécifique exceptionnelle* (voir § 13) commence à se manifester *expérimentalement* à

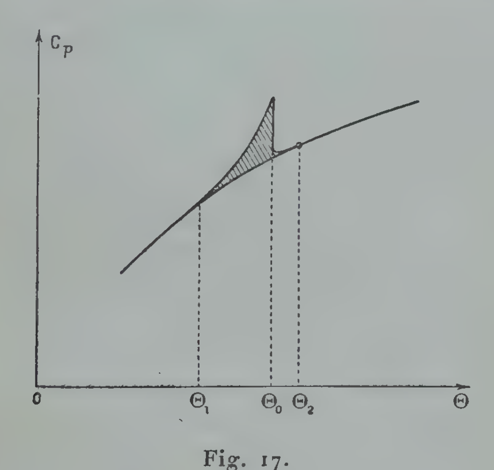


Fig. 17.

partir d'une certaine température Θ_1 inférieure à la température de transition Θ_0. Cette chaleur spécifique exceptionnelle disparaît à une température $\Theta_2 \geqslant \Theta_0$. Supposons qu'entre Θ_1 et Θ_2 on puisse tracer la courbe de la chaleur spécifique « normale » C_N. La chaleur de transition est : $\int_{\Theta_1}^{\Theta_2} (C_p - C_N) d\Theta$, représentée par l'aire hachurée (fig. 17) et l'entropie de transition est :

$$\int_{\Theta_1}^{\Theta_2} \frac{C_p - C_N}{\Theta} . d\Theta.$$

Ces grandeurs se déterminent en général graphiquement.

La question est justement de savoir ce qu'est la chaleur spécifique « normale » et même si cette expression a un sens. Les températures Θ_1 et Θ_2 sont donc très mal déterminées.

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Généralités.

§ 20. **Classification des méthodes de recherche.** — La classification thermodynamique précédente indique à quelles *méthodes générales*, on peut s'adresser pour rechercher l'existence des transformations, déterminer leur ordre (premier, second...) ou leur nature (brusques ou annoncées, diffuses) et mesurer les grandeurs qui les caractérisent : température de transformation ou de transition, chaleur latente, discontinuités du volume spécifique, de la chaleur spécifique, du coefficient de dilatation cubique ou de compressibilité isotherme. Ces méthodes sont :

1) Les *mesures thermiques*, en particulier celle des *chaleurs spécifiques*; on peut y adjoindre une méthode rapide, plutôt qualitative : l'*analyse thermique différentielle.*

2) L'étude de la fonction $\sigma(\Theta)$ à pression constante, c'est-à-dire la *dilatométrie.*

3) L'étude de la fonction $\sigma(p)$ à température constante, c'est-à-dire les mesures de *compressibilité isotherme.*

Ces quatre méthodes, développées dans les chapitres suivants, ont été effectivement utilisées dans différentes recherches dont nous donnerons des exemples.

Mais si la thermodynamique classe les phénomènes, elle ne les explique pas. La recherche du mécanisme des transformations et l'élaboration de théories ont nécessité l'étude d'autres grandeurs que celles qu'envisage la thermodynamique : les grandeurs optiques et les grandeurs électriques par exemple. Ces grandeurs sont affectées diversement par les différents types de transformations. D'où, inversement, la possibilité de rechercher ces transformations par l'étude systématique de la variation de ces grandeurs en fonction de la température et de la pression. Un dernier chapitre est consacré à l'étude rapide de ces *méthodes particulières.*

§ 21. **Difficultés des recherches.** — Il y a des transformations extrêmement nettes sur le type desquelles on ne peut hésiter ; c'est le cas des transformations du premier ordre mettant en jeu des chaleurs latentes considérables et accompagnées d'une variation notable de volume spécifique. Mais, lorsque ces grandeurs sont très petites et

lorsque la transformation est annoncée, on peut confondre cette dernière avec une transformation du 2e ordre.

Il n'y a aucun doute que la transformation à basse température de l'iodure d'ammonium et celle de l'iodure de deutéro-ammonium soient des transformations diffuses, car le volume spécifique varie rapidement dans un domaine de 15 degrés environ (voir plus loin). Mais pour le chlorure d'ammonium, le choix est déjà plus délicat : on a cru initialement que ce sel présentait une transformation du deuxième ordre à — 31° C ; il semble plutôt, qu'au lieu d'une discontinuité de σ et de C_p, il y ait variation rapide de ces grandeurs dans un domaine de température d'une fraction de degré, ce qui est le propre d'une transformation diffuse.

D'une façon plus générale, il peut être très difficile d'assurer si on est en présence d'une transformation du deuxième ordre ou d'une transformation diffuse, car il faudrait pouvoir affirmer par exemple que la courbe $\sigma(\Theta)$ présente véritablement un point anguleux ou est formée, au contraire, de deux branches qui se raccordent par un élément de courbe le long de laquelle la tangente varie rapidement en direction.

Il est encore délicat de décider si une transformation est du type λ ou du troisième ordre quand les discontinuités de chaleur spécifique et des coefficients de dilatation et de compressibilité deviennent très petites.

§ 22. **Température de transformation ou de transition.** — La température de transformation ou de transition sous une pression donnée est une grandeur fondamentale qu'on cherche toujours à déterminer avec précision. A ce propos, on peut faire les remarques suivantes.

Pour les transformations du premier et du deuxième ordre, cette température est généralement bien déterminée, aux phénomènes d'hystérèse près (voir plus loin). Pour les transformations diffuses, on appelle ainsi, arbitrairement, la température pour laquelle chaleur spécifique, coefficient de dilatation et coefficient de compressibilité atteignent leur extremum ; elle est déjà moins bien déterminée.

Enfin, c'est un problème non encore résolu que de savoir si toutes les anomalies qu'une transformation fait subir aux différentes grandeurs mécaniques, thermiques, optiques, électriques... se manifestent exactement à la même température.

CHAPITRE II

Mesures thermiques.

§ 23. **Quantité de chaleur pour échauffer un corps.** — La mesure de la quantité de chaleur Q nécessaire pour porter d'une valeur fixe Θ_0 à une valeur variable Θ la température d'une masse donnée m d'un corps

pur est bien propre à mettre en évidence les transformations du premier ordre et à mesurer la chaleur latente de transformation : la courbe $Q(\Theta)$ présente, en effet, à la température de transformation une discontinuité qui mesure mL. La méthode a été souvent utilisée dans l'étude des transformations polymorphiques (Ex. : transformation $S_\alpha \rightarrow S_\beta$ à 95°6 C).

La courbe $Q(\Theta)$ permet encore de trouver les transformations du deuxième ordre : elle ne présente plus alors de discontinuité, mais un point anguleux indiquant une discontinuité de la chaleur spécifique. La valeur de la chaleur spécifique résulte alors d'une dérivation graphique.

Dans le cas d'une transformation diffuse, la courbe $Q(\Theta)$ présente deux branches qui se raccordent d'une façon continue.

§ 24. **Chaleur spécifique.** — La mesure de la chaleur spécifique à pression constante à des températures rapprochées est fondamentale dans l'étude des transformations du deuxième ordre et des transformations diffuses.

En réalité, on ne mesure jamais que des chaleurs spécifiques moyennes entre deux températures θ_1 et θ_2. Pour qu'on puisse confondre sans une erreur trop grande cette valeur moyenne avec la chaleur spécifique vraie à $\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}$, il faut que θ_1 et θ_2 soient très voisins. Cette condition est absolument indispensable sinon on risque de confondre une transformation du deuxième ordre avec une transformation diffuse, ou une transformation du deuxième ordre pour laquelle ΔC est petit avec une transformation du 3e ordre. Actuellement, un certain nombre de résultats expérimentaux sont inutilisables pour n'avoir pas tenu compte de cette condition.

§ 25. **Méthodes de mesures.** — Les méthodes modernes de mesures thermiques sont caractérisées par l'importance de plus en plus grande des procédés électriques et par l'emploi de montages adiabatiques, supprimant pratiquement les fuites thermiques. On trouvera, par exemple dans l'ouvrage de E. Brun : *Les chaleurs spécifiques* (A. Colin, Paris, 1940), l'exposé de ces méthodes [1].

Comme on le verra plus loin, la recherche des transformations (du deuxième ordre, en particulier) a bénéficié des innombrables mesures de chaleur spécifique faites depuis les plus basses températures, d'abord pour des raisons théoriques, puis pour le calcul des équilibres chimiques. Mais les mesures de chaleur spécifique aux températures élevées ne sont pas sans intérêt pour le sujet qui nous occupe puis-

[1] On trouvera aussi des perfectionnements et des variantes à des montages déjà classiques dans divers mémoires de *Journal of the American chemical Society* depuis 1936.

qu'on connaît des transformations dans ce domaine : Fe, Ni, Mn, W, NO_3Na, etc...

§ 26. **Emploi du calorimètre à conduction thermique.** — Le calorimètre à conduction thermique permet la mesure de la chaleur spécifique d'un solide dans un grand domaine de températures, depuis les plus basses. La précision atteinte ne dépasse pas 1 à 2 o/o, mais le montage met facilement en évidence les anomalies.

Préconisé par Sykes [8] pour l'étude des alliages à surstructures, il a été surtout utilisé par Andrews [9] et Ziegler [10]. Extermann et Weigle ont utilisé un montage à peine différent [11].

L'appareil comporte un four chauffé électriquement à l'intérieur duquel se trouve le calorimètre (fig. 18). Le tout est disposé dans un vase à double paroi ; on peut faire le vide entre les parois. Ce vase est lui-même disposé dans un bain (généralement un gaz liquéfié) qui fixe la température initiale.

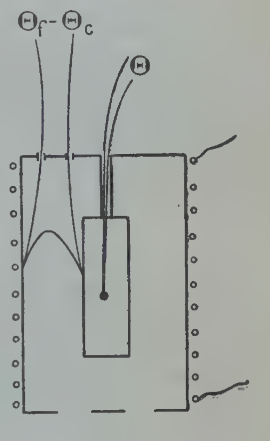


Fig. 18.

On fait trois expériences successives ; le calorimètre renferme d'abord m_A grammes de la substance A dont on cherche la chaleur spécifique c_A ; puis m_B grammes d'une substance B dont la chaleur spécifique c_B est bien connue et dépourvue d'anomalies ; enfin le calorimètre (de masse m_c et de chaleur spécifique c) est vide.

Dans les trois expériences on s'astreint à maintenir invariable la différence de température, $\theta_f - \theta_c$, entre le four et le calorimètre, pendant que l'ensemble s'échauffe lentement : on suit alors, en fonction du temps la température θ du solide (ou du calorimètre). Pour passer de la température θ à $\theta + \Delta\theta$, il faut un temps t_A quand le calorimètre renferme A, t_B quand le calorimètre renferme B, t_c quand le calorimètre est vide.

La chaleur reçue du four est alors :

$$Q_1 = m_A c_A \Delta\theta + m_c c \Delta\theta = K t_A.$$
$$Q_2 = m_B c_A \Delta\theta + m_c c \Delta\theta = K t_B.$$
$$Q_3 = m_c c \Delta\theta = K t_c.$$

D'où :

$$K(t_A - t_c) = m_A c_A \Delta\theta.$$
$$K(t_B - t_c) = m_B c_B \Delta\theta.$$

et :

$$m_A c_A = m_B c_B \frac{t_A - t_c}{t_B - t_c}.$$

Il s'agit, bien entendu, des chaleurs spécifiques moyennes entre θ et $\theta + \Delta\theta$.

Pour être correcte, la méthode doit respecter un mode opératoire bien déterminé ; en particulier, la vitesse d'échauffement ne doit être ni trop faible, ni trop élevée.

CHAPITRE III

Analyse thermique différentielle.

La mesure précise des chaleurs spécifiques est, encore actuellement, une opération délicate. L'analyse thermique différentielle est une méthode simple propre à mettre en évidence l'existence de transformations à chaleur latente et d'anomalies de chaleurs spécifiques et aussi à déterminer les températures de transformation ou de transition.

§ 27. **Historique.** — L'analyse thermique *ordinaire*, qui consiste à suivre la température d'un échantillon pendant son échauffement ou son refroidissement réguliers est utilisée depuis longtemps pour l'étude des alliages ; il suffit de rappeler à ce propos les travaux classiques de Roberts-Austen, Osmond, Le Chatelier [12]. Elle met clairement en évidence, par un accident sur la courbe température-temps, les phénomènes qui dégagent ou absorbent de la chaleur (réactions chimiques, transformations cristallines...).

L'analyse thermique *différentielle* a été instituée par Le Chatelier, à propos de l'étude des alliages et des minéraux naturels [13]. Elle consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un échantillon-témoin quand ceux-ci sont soumis à un échauffement ou à un refroidissement réguliers, dans les mêmes conditions. L'appareil Saladin-Le Chatelier (1904) enregistre automatiquement sur plaque photographique la courbe donnant la différence de température des deux échantillons, en fonction de la température de l'un des échantillons [14].

Il y a quelques années, Sykes, en même temps qu'il renouvelait la technique de l'analyse différentielle par l'institution de la méthode du bloc de cuivre, abordait le côté théorique de la question à la lumière des idées nouvelles sur les transformations d'ordre supérieur [8].

Sykes avait encore pour but l'étude des alliages, en particulier de ceux qui montrent une surstructure, mais sa méthode a été appliquée à des solides quelconques et dans tous les domaines de température. Par exemple, Hassel et Hveding l'ont appliquée à l'étude des transfor-

mations polymorphiques et ont cherché dans quelles conditions la méthode est la plus sensible [15]. Kracek a utilisé la méthode pour l'étude de la transition du nitrate de sodium [16], Klug et Johnson pour l'étude des sels d'ammonium [17], Taylor et Klug pour celle du sulfate de cuivre pentahydraté [18].

L'étude des minéraux, par analyse thermique différentielle, a été aussi continuée (Orcel et collaborateurs [19]), mais il ne semble pas, que jusqu'à présent, dans ce domaine, on ait envisagé la possibilité de rencontrer des transformations autres que celles qui absorbent ou dégagent de la chaleur.

§ 28. **Méthode du bloc de cuivre.** — Voici le montage préconisé par Sykes pour l'étude des alliages.

Un bloc de cuivre cylindrique est percé de deux cavités égales, symétriquement disposées. L'une renferme l'échantillon solide 1 à étudier, l'autre un échantillon témoin 2 qui ne subit pas de transformation dans le domaine de températures exploré. Le bloc de cuivre sert de four : on le chauffe (ou on le laisse refroidir) régulièrement ; soit θ_3 sa température à l'instant t. On mesure, grâce à des couples thermo-électriques, la différence de température $\theta_1 - \theta_2$ entre les deux échantillons. Les accidents de la courbe : $\theta_1 - \theta_2 = f(\theta_3)$ mettent en évidence les transformations dont l'échantillon 1 est le siège.

Le dispositif précédent peut être utilisé avec le dispositif enregistreur Saladin-Le Chatelier, mais souvent la sensibilité des galvanomètres est insuffisante. Aussi on prend parfois comme paramètre auxiliaire le temps et on trace les deux courbes donnant $(\theta_1 - \theta_2)$ et θ_3 en fonction de t.

Une variante de la méthode précédente est l'emploi du bloc de cuivre à 1 trou, renfermant l'échantillon étudié. On suit la différence de température entre l'échantillon et le bloc lui-même, qui sert de témoin. On a alors $\theta_2 = \theta_3$.

§ 29. **Théorie simplifiée (Sykes).** — *a*) Raisonnons sur les courbes de *refroidissement*. Soient m_1, m_2, c_1, c_2 les masses et chaleurs spécifiques des échantillons. A chaque instant, les différences $\theta_1 - \theta_3$ et $\theta_2 - \theta_3$ sont positives et faibles. Pendant l'intervalle de temps dt, les quantités de chaleur cédées au four sont :

$$\begin{cases} dQ_1 = m_1 c_1 d\theta_1 \\ dQ_2 = m_2 c_2 d\theta_2 \end{cases}$$

dQ_1 est fonction croissante de $\theta_1 - \theta_3$. Admettons la proportionnalité (loi de Newton) :

$$dQ_1 = K_1 \times f_1(\theta_1) \times (\theta_1 - \theta_3) \times dt.$$

K_1 est proportionnel à la surface à travers laquelle se font les échanges, f_1 est le pouvoir émissif de la substance 1. De même :

$$dQ_2 = K_2 \times f_2(\theta_2) \times (\theta_2 - \theta_3) \times dt.$$

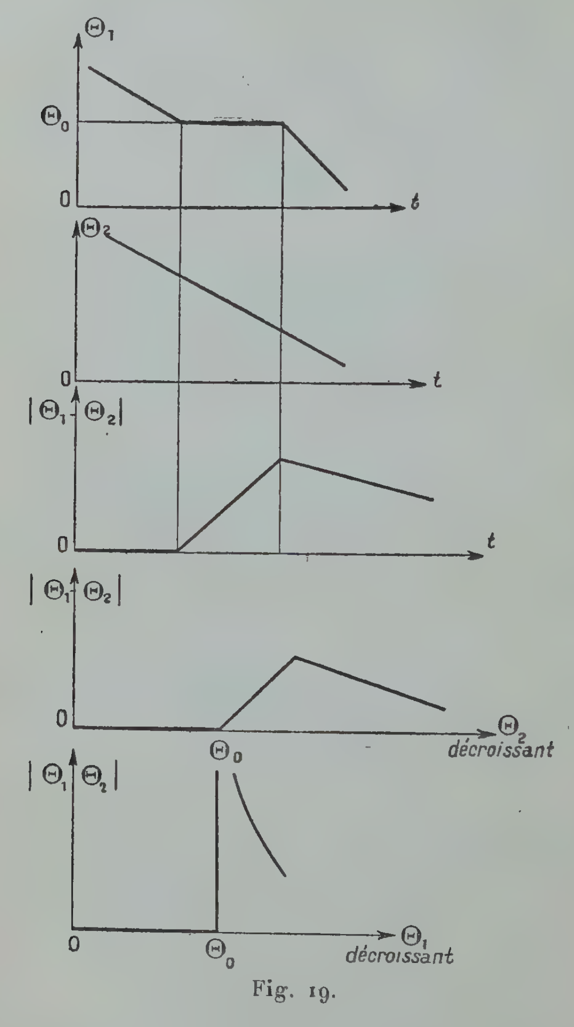


Fig. 19.

D'où les 2 relations :

$$\left.\begin{aligned} m_1c_1 \frac{d\theta_1}{dt} &= K_1f_1(\theta_1 - \theta_3) \\ m_2c_2 \frac{d\theta_3}{dt} &= K_2f_2(\theta_2 - \theta_3) \end{aligned}\right\} \qquad (36)$$

b) *Cas d'une transformation du premier ordre.* — Soit θ_0 la température de transformation. Supposons, pour simplifier : $m_1c_1 = m_2c_2$,

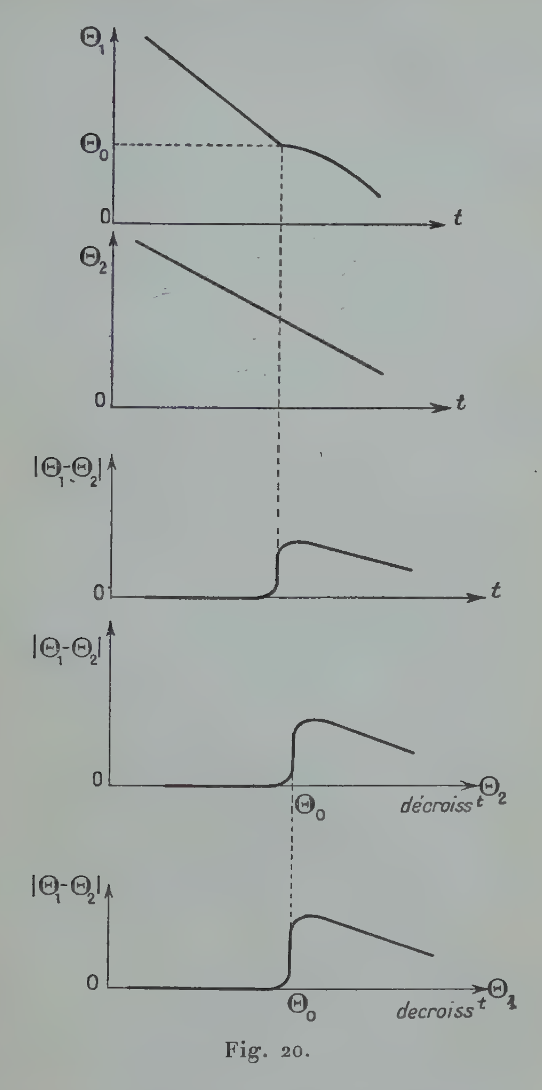


Fig. 20.

à toute température, sauf pour θ_0, et les pouvoirs émissifs pratiquement égaux.

La courbe $\theta_2(t)$ est supposée rectiligne ; la courbe $\theta_1(t)$ lui est d'abord parallèle jusqu'à θ_0, mais, à cette température, l'existence d'une cha-

leur latente crée un palier horizontal. Quand la transformation est terminée, la pente de $\theta_1(t)$ est généralement plus grande, parce que le four a continué de se refroidir et $(\theta_1 - \theta_3)$ est plus grand qu'auparavant. Après θ_0, c_1 a d'ailleurs pris une autre valeur, ce qui peut accentuer la variation de la pente de la courbe, ou, au contraire, compenser en partie le phénomène précédent.

Jusqu'à θ_0, $\theta_1 - \theta_2$ est donc nul ; il n'en est plus de même ensuite. On a, à cette température :

$$\frac{d\theta_1}{dt} = 0, \qquad \frac{d\theta_2}{dt} = a, \qquad \text{d'où :} \qquad \frac{d(\theta_1 - \theta_2)}{d\theta_1} = \infty$$

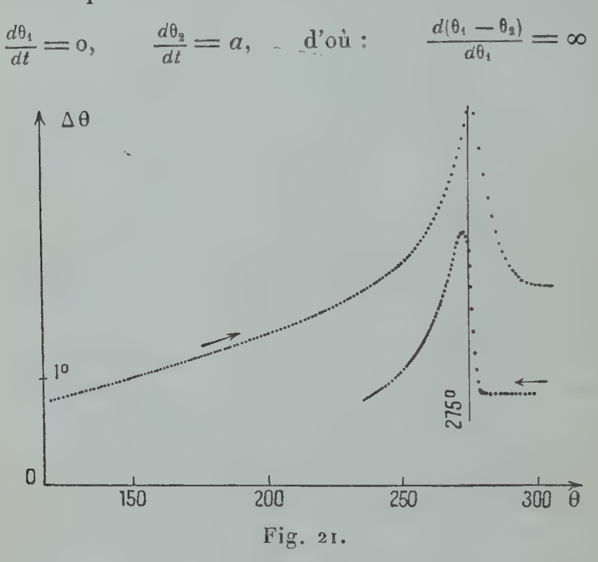


Fig. 21.

ce qui légitime la forme des courbes de la figure 19.

La transformation apparaît donc nettement sur les trois dernières courbes. C'est la cinquième courbe qui a la forme la plus caractéristique et qui permet le mieux la mesure de θ_0.

Remarquons d'ailleurs qu'on obtiendrait une courbe de même allure (c'est-à-dire débutant par une branche verticale) si on opérait par températures croissantes.

c) *Transformation du deuxième ordre.* — La température de transition θ_0 est marquée par une ascension brusque de c_1. Donc à θ_0, $\left|\frac{d\theta_1}{dt}\right|$ décroît brusquement, mais sitôt θ_0 franchie, c_1 se met à décroître graduellement ; donc $\left|\frac{a\theta_1}{dt}\right|$ recommence à croître lentement et $\theta_1 - \theta_2$, après avoir passé par un maximum, décroît lentement. D'où la forme des courbes de la figure 20. La transformation apparaît donc nettement sur les trois dernières courbes. De plus, si on opère par échauffement, la forme de ces courbes est renversée : elles finissent par une

branche verticale, au lieu de débuter par elle : c'est une différence essentielle entre les deux types de transformation. La figure 21 reproduit, d'après Kracek, les courbes d'analyse différentielle mettant en évidence la transition de l'azotate de sodium, et obtenues, l'une par échauffement, l'autre par refroidissement.

§ 30. **Résultats expérimentaux.** — On voit que ces courbes diffèrent notablement des schémas indiqués plus haut. C'est que les hypothèses de Sykes s'éloignent parfois singulièrement de la réalité. Les chaleurs spécifiques et les pouvoirs émissifs sont des fonctions de la température; la loi de Newton n'est qu'approchée ; la température des échantillons est loin d'être uniforme quand ces derniers ne sont pas de bons conducteurs de la chaleur. Aussi, l'analyse thermique différentielle n'est généralement pas en mesure de distinguer une transformation diffuse d'une transformation du deuxième ordre.

Quand on opère sur des solides mauvais conducteurs, sous forme de poudres ou de fins cristaux, l'expérience a montré le rôle important de certains facteurs dont Sykes n'a pas tenu compte ; l'influence de ces facteurs peut même devenir prépondérante lorsqu'on est en présence de transformations faibles. Ces facteurs sont les suivants : *la symétrie géométrique et mécanique* du bloc de cuivre et du mode de chauffage : la moindre dissymétrie fait croître ou décroître $\theta_1 - \theta_2$ avec le temps et les accidents à maximums peuvent alors être remplacés par des changements de pente plus ou moins visibles ; la *masse du bloc* de cuivre : une masse trop considérable « étouffe » les accidents de la courbe différentielle; la *vitesse d'échauffement ou de refroidissement :* une transformation du deuxième ordre peut passer complètement inaperçue si la vitesse est trop faible ou trop élevée ; les *dimensions des particules solides et leur tassement*, etc...

En fait, l'expérience montre que l'analyse thermique différentielle de certains solides est « facile », l'accident indiquant la transformation se retrouvant toujours, même quand les conditions de l'expérience varient beaucoup. Dans d'autres cas, l'opération est plus difficile : ce n'est que lorsque les conditions de l'expérience sont optimums que la transformation se manifeste nettement.

CHAPITRE IV

Dilatométrie.

Il existe de nombreuses méthodes de dilatométrie. Certaines atteignent directement les coefficients de dilatation. D'autres mesurent les longueurs et les volumes à différentes températures et les coefficients de dilatation s'en déduisent par dérivation.

§ 31. **Méthode du comparateur optique**. — C'est la méthode classique de précision pour la mesure des coefficients de dilatation linéaire moyens. Elle est surtout utilisée dans le cas de métaux et d'alliages, qui sont isotropes par compensation. La difficulté, quand on opère à des températures élevées, est de réaliser une température uniforme tout le long de la barre étudiée.

Cette méthode a été appliquée récemment à la mesure de la dilatation du molybdène et du tungstène, depuis la température ordinaire jusqu'à 2 300° C ; elle a mis en évidence deux points de transformation du tungstène [20].

§ 32. **Dilatométrie dans un liquide**. — *a*) La substance solide à étudier est immergée dans un liquide contenu dans un dilatomètre à tige ; on suit la variation du volume total quand la température varie. Le liquide ne doit pas dissoudre le solide et il est préférable qu'il le mouille.

Le dilatomètre peut être d'une seule pièce ; on le remplit par le réservoir initialement ouvert, qu'on ferme ensuite à la lampe. Le réservoir et la tige peuvent être rassemblés par l'intermédiaire d'un rodage de précision, mais on a toujours à craindre une fuite dans cette région surtout, lorsque le liquide montant dans la tige fait croître la pression hydrostatique intérieure. Il est alors recommandé de placer le dilatomètre horizontalement. Il peut alors être chauffé par l'intermédiaire d'un liquide où il baigne complètement, ce qui supprime les corrections de colonne émergente toujours incertaines.

b) Le dispositif a été utilisé très fréquemment pour l'étude des transformations polymorphiques ; il permet alors la mesure de $\Delta\sigma$. C'est ainsi qu'a été étudiée la transformation $S_\alpha \rightarrow S_\beta$ à 95°6 C, dans un mélange de sulfure de carbone et d'essence de térébenthine. Il a servi à prouver que la transformation du paraazoxyphénétol mésomorphe en liquide se fait avec discontinuité de volume, c'est-à-dire est une transformation du premier ordre [21]; que la disparition du ferromagnétisme de l'arseniure de manganèse à 45° C accompagne aussi une transformation du premier ordre [22].

c) Dans le domaine des transformations diffuses ou d'ordre supérieur, on a de nombreux exemples de son utilisation. Par exemple, on a étudié la dilatation du méthane dans l'hydrogène liquide [23], du chlorure d'ammonium et du chlorure de deutéroammonium dans le sulfure de carbone [24] ou le cymol [25], du bromure d'ammonium dans le toluol [26] ou le mélange pentane-isopentane [27], de l'iodure d'ammonium et de deutéroammonium dans le sulfure de carbone [28], du nitrate de sodium dans le mercure [16], du sulfate de cuivre pentahydraté dans le toluène [29], ainsi que le phosphate monoammonique et le bichromate d'ammonium [30], [31], etc...

d) La méthode permet le tracé par points de la courbe $\sigma(\theta)$; elle est donc très simple pour la recherche de l'existence et de la nature d'une

transformation ainsi que de la température de transition. Mais le calcul, à partir des données de l'expérience, du coefficient de dilatation cubique du cristal nécessite de nombreuses mesures préliminaires et la dérivation graphique de la courbe $\sigma(\theta)$ [29].

§ 33. **Méthode hydrostatique.** — La poussée d'Archimède d'un liquide sur un solide immergé dépend de la température et des coefficients de dilatation cubique du solide et du liquide. Quand on passe de 0° à $\theta°$, le volume du solide passe de V_0 à V_θ et la poussée d'Archimède varie de :

$$\Delta p = \rho_0 \left[V_0 - \frac{V_\theta}{1 + \alpha_l \theta} \right]$$

ρ_0 est le poids spécifique du liquide à 0° et α_l son coefficient de dilatation. La mesure de Δp donne donc V_θ.

L'échantillon solide est suspendu sous le plateau d'une balance par un fil métallique fin ; il plonge dans un *liquide organique* porté à une température variable connue ; les phénomènes capillaires à la sortie du fil n'introduisent pas d'erreur sensible.

Cette méthode est utilisée fréquemment pour déterminer les points de transition que montrent un certain nombre de hauts polymères : polythène [31], méthylmétacrylate [33], polystyrolène [34], etc...

§ 34. **Dilatométrie différentielle.** — *a*) Elle est utilisable pour la mesure des dilatations linéaires d'abord sous la forme ancienne que lui avaient donnée Dulong et Petit. Soient deux solides, de coefficients de dilatation α_1 et α_2, ayant même longueur L_0 à $\theta_0°$. A $\theta_1°$, leur différence de longueur a sera :

$$a = L_0(\alpha_1 - \alpha_2)(\theta_1 - \theta_0).$$

La mesure de a entraîne donc la connaissance de α_2, si α_1 est connu.

La méthode a été utilisée sous cette forme pour l'étude de la dilatation du chlorure d'ammonium, du bromure d'ammonium et du phosphate monoammonique à basse température [35].

b) La dilatométrie différentielle peut encore être réalisée sous forme d'enregistrement automatique.

Dans les appareils Chevenard, par exemple, un spot lumineux est projeté sur une plaque photographique après réflexion sur un « trépied optique » : c'est une plaque d'invar, supportant un miroir sphérique et qui possède 3 pointes ABC formant un triangle rectangle en A. La pointe A est posée sur l'extrémité d'une barre dont le coefficient de dilatation moyen est fonction linéaire de la température ; l'autre extrémité de cette barre est fixe. La pointe B repose sur l'extrémité de la barre étudiée ; la pointe C est fixe ; les deux barres sont disposées dans

un four à température réglable. Le spot décrit une courbe rapportée à deux axes de coordonnées rectangulaires : en abscisses, sont portées les températures et en ordonnées les différences de dilatation [36].

P. Chevenard a ainsi étudié l'anomalie de dilatation du nickel pur au point de Curie [37], la transformation du quartz α en quartz β, la transformation de la magnétite [38], etc...

Dans le cas des très faibles dilatations, L. Dunoyer préfère comparer l'échantillon à température variable à une barre de même nature maintenue à température fixe [39].

§ 35. **Dilatométrie interférentielle.** — La méthode de Fizeau-Tutton consiste à mesurer la variation d'épaisseur, en fonction de la température, de la lame d'air comprise entre la lame supérieure d'une lame cristalline plan parallèle et la face inférieure d'une lame de verre. On utilise, pour cette mesure, les franges à grande différence de marche. On en déduit la variation d'épaisseur de la lame cristalline, donc son coefficient de dilatation linéaire dans une direction perpendiculaire à la lame [40].

Récemment, cette méthode a été utilisée pour l'étude dilatométrique du chlorure d'ammonium [41], du fer et du nickel [42].

§ 36. **Dilatométrie aux rayons X.** — Le principe est le suivant : on mesure aux rayons X les distances réticulaires à différentes températures ; on en déduit les coefficients de dilatation linéaire perpendiculairement aux différents plans réticulaires. D'où le coefficient de dilatation cubique (d'après les formules classiques correspondant aux différents systèmes cristallins) (1).

Qnand on peut obtenir des cristaux uniques de taille suffisante, on emploie la méthode du cristal tournant. Par exemple, pour étudier la dilatation des cristaux de bismuth entre 30° et 537° K, Jacobs et Goetz [43] utilisent un spectromètre de Bragg renfermé dans un thermostat et une chambre d'ionisation. Pour augmenter la précision de la détermination du faisceau diffracté, ils disposent entre le cristal et la chambre une fente mobile telle qu'il y ait maximum d'ionisation. La relation de Bragg : $K\lambda = 2D \sin \alpha$ donne D puisque λ et K sont connus et α mesuré.

La plupart du temps, c'est la méthode des poudres qu'on utilise avec un rayonnement monochromatique et une camera du type Debye-Scherer. Dans la majorité des cas, le problème est simplifié parce qu'on connaît, au moins en partie, la structure du milieu cristallin, par exemple, le système, les rapports cristallographiques et l'ordre de grandeur des dimensions de la maille. Dans la relation de Bragg, λ est connu, α est mesuré sur les radiogrammes, K est un nombre entier et

(1) Voir A. Guinier. *Radiocristallographie*. Paris, Dunod (1945).

petit. Connaissant D, on en déduit *a*, *b*, *c*, dimensions de la maille, à différentes températures, à l'aide d'un formulaire. Malgré des perfectionnements récents [44], la précision de cette méthode est encore faible : on obtient les coefficients de dilatation de 2 à 5 o/o près.

La dilatométrie par rayons X a permis de découvrir une transformation (sans doute du deuxième ordre) pour le nitrite de sodium [45], et d'étudier l'anomalie de dilatation d'un cristal unique de nickel au voisinage du point de Curie [46].

Il est bon de signaler que la méthode des rayons X (dilatation microscopique) peut donner des résultats numériques différents de celles qui utilisent un échantillon massif (dilatation macroscopique) ; mais les anomalies, dues aux transformations, se retrouvent dans les deux cas.

CHAPITRE V

Mesures de compressibilité.

L'étude des variations du volume spécifique en fonction de la pression, à température constante, constitue encore une méthode de recherches des transformations. Il s'agit surtout ici de l'étude de la compressibilité des solides.

§ 37. **Recherche des transformations à température constante.** — L'étude de la compressibilité des solides nécessite la production d'ultra-pressions dans des laboratoires spécialisés. On se reportera pour la description des appareils aux publications de Bridgman qui, à la suite de Spring, Tammann, Kahlbaum, etc... s'est spécialisé dans ces recherches. Il a su réaliser des pressions dépassant 50 000 atmosphères, dans un domaine de températures étendu.

Bridgman a pu tracer les diagrammes d'équilibre complets d'un grand nombre de corps purs, qui possèdent parfois plusieurs variétés polymorphiques, par exemple : l'eau avec ses cinq glaces différentes. Les courbes d'équilibre entre deux variétés polymorphiques sont alors caractérisées par une discontinuité du volume spécifique pour une certaine pression, à température constante [47].

Un coude brusque ou plus ou moins progressif sur la courbe $\sigma(p)$ indique une transformation du deuxième ordre ou une transformation diffuse. Bridgman en a reconnu un certain nombre, à des températures comprises entre 0° et 100° C, sous des pressions allant jusqu'à 12 000 atmosphères et correspondant à celles qu'on a observées à des températures plus basses, sous la pression ordinaire [48].

§ 38. **Courbes de transformations.** — En même temps qu'elles constituent une méthode de recherche des différents types de transformations, les mesures de compressibilité isotherme, exécutées à différentes températures, permettent le tracé par points des courbes C de transformation.

Nous verrons plus loin que le chlorure d'ammonium présente une transformation diffuse à — 31° C sous la pression ordinaire. La transformation se produit à + 30° C sous une pression de 9 500 atmosphères. Pour le bromure et l'iodure d'ammonium, on a, au contraire $\frac{dp}{d\theta} < 0$.

Il est possible — mais ceci demanderait confirmation — que, sous l'influence de la pression, les caractères de la transformation soient modifiés ; par exemple, le caractère diffus de la transformation de $BrNH_4$ paraît s'atténuer sous forte pression et se rapprocher de celui de la transformation brusque [49].

CHAPITRE VI

Méthodes particulières de recherche.

§ 39. **Mesures cristallographiques ordinaires.** — Les mesures d'angles des faces cristallines mettent généralement en évidence les transformations polymorphiques. En l'absence de transformation, un cristal conserve les mêmes éléments de symétrie ; les paramètres cristallographiques varient avec la température, d'ailleurs lentement en général, et ne montrent pas de discontinuité. Une transformation polymorphique est révélée soit par une modification de la symétrie du cristal, soit par une discontinuité dans la valeur des paramètres, ces deux circonstances pouvant se produire simultanément.

Ainsi les cristaux de soufre α appartiennent au système orthorhombique ; ils conservent les mêmes éléments de symétrie jusqu'à 95°6 C, mais, à cette température, le cristal se détruit par suite de sa transformation non paramorphique en soufre β clinorhombique.

Des transformations beaucoup plus discrètes (que Ubbelohde et Woodward appellent « subcristallines » [50]) peuvent encore être décelées par des mesures d'angles, comme dans le cas du sel de Seignette à 23°7 C [51].

§ 40. **Biréfringence et indices de réfraction.** — *a*) Un grand nombre de transformations polymorphiques, paramorphiques ou non, ont été découvertes à des températures supérieures ou inférieures à l'ordinaire par l'observation de lames cristallines ou de petits cristaux au micro-

scope polarisant en lumière dite convergente. La modification brusque ou la disparition des figures d'interférences indique généralement une transformation du premier ordre.

La mesure systématique des indices principaux et de la biréfringence d'une lame cristalline à différentes températures a été réalisée moins souvent. Pourtant, la mesure de la biréfringence par la méthode des spectres cannelés de Fizeau et Foucault se prête à une exploitation intensive.

Dans le cas d'une transformation paramorphique, la mesure peut être faite de part et d'autre de la température de transformation ; elle montre une discontinuité des indices principaux et de biréfringence (Voir plus loin : transformation quartz $\alpha \rightleftarrows$ quartz β).

b) On possède quelques exemples où la biréfringence a été suivie pendant une transformation diffuse ($BrNH_4$) [52] ou une transformation du second ordre (deuxième point de Curie du sel de Seignette) [53]. Dans le premier cas, il y a variation rapide de la biréfringence, ressemblant à une discontinuité ; dans le second cas, la biréfringence b est une fonction continue de la température, mais $\frac{db}{d\theta}$ présente une discontinuité à la température de transition. Ces renseignements éclairent singulièrement le mécanisme de ces transformations.

§ 41. **Pyroélectricité.** — *a*) Il existe des cristaux qui, dans leur état naturel, à température uniforme, sont polarisés électriquement ; on les appelle pyroélectriques. Le vecteur polarisation $\vec{\mathfrak{I}}$ est uniforme ; il n'y a donc pas de densité de volume, mais une densité superficielle $s = \mathfrak{I} \cos \alpha$.

Presque toujours, la conductibilité intérieure ou superficielle masque le phénomène. Mais la pyroélectricité apparaît par chauffage : si la température passe de θ_1 à θ_2, s passe de s_1 à s_2 et on observe la différence $s_2 - s_1$, avant que la conductibilité n'ait joué son rôle. On appelle bout analogue, l'extrémité du cristal qui se charge positivement, antilogue, celle qui se charge négativement. L'extrémité, analogue par chauffage, devient antilogue par refroidissement.

Pour trouver les classes de cristaux présentant la pyroélectricité, il faut chercher les sous-groupes du groupe $A \infty$, ∞ P, qui sont les éléments de symétrie

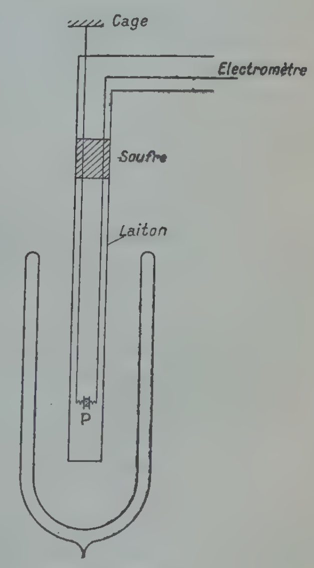


Fig. 22.

du champ électrique ; on trouve alors dix classes ; aucune de ces classes ne possède de centre.

b) La recherche systématique de la pyroélectricité des cristaux a permis, dans certains cas, de préciser la structure déjà suggérée par les rayons X et d'indiquer quel groupe d'espace il faut attribuer au réseau. On a créé, à ce propos, des appareils très simples tel que celui qui est schématisé sur la figure 22 [54]. Le cristal est disposé entre deux ressorts formant la pince P. On fait deux expériences successives en plaçant dans le vase de Dewar deux liquides à températures différentes.

La disparition de la pyroélectricité indique une transformation qui fait apparaître un centre de symétrie dans le cristal. Ce phénomène peut indiquer soit une transformation polymorphique, soit une transformation plus discrète : Ex. : le sel de Seignette [53].

§ 42. **Piézoélectricité.** — Une lame cristalline convenablement taillée et comprimée peut manifester la piézoélectricité si l'ensemble cristal-compression possède une symétrie sous-groupe de celle du champ électrique. Les cristaux pyroélectriques sont donc tous piézoélectriques. Mais la piézoélectricité est plus générale que la pyroélectricité, car, l'ensemble cristal-compression peut avoir une symétrie inférieure à celle du cristal seul. Des lois de Curie sur la symétrie résulte que tous les cristaux dépourvus de centre peuvent présenter la piézoélectricité, ce qui fait 21 classes. Mais la théorie de Voigt a montré que l'hémiédrie holoaxe du système cubique est incompatible avec la piézoélectricité ; il reste donc 20 classes de cristaux.

Comme pour la pyroélectricité, on a recherché systématiquement la piézoélectricité chez les cristaux et créé des appareils d'observation qualitative [55].

La disparition de la piézoélectricité à une certaine température indique l'apparition d'un centre de symétrie. Ceci peut être le résultat d'une transformation du premier ordre (Quartz $\alpha \rightarrow$ Quartz β), ou d'une transformation d'ordre supérieur, comme par exemple dans le cas du chlorure d'ammonium [56], du nitrite de sodium [45], du sel de Rochelle.

§ 43. **Structure aux rayons X.** — L'étude de la structure des cristaux aux rayons X est la seule méthode qui permette théoriquement l'étude complète d'une transformation polymorphique. Elle détermine, avant et après la transformation, la forme et les dimensions des mailles, les coordonnées des atomes dans la maille, le groupe de recouvrement qui convient au réseau.

L'analyse aux rayons X a permis de suivre et d'expliquer le mécanisme de la transformation annoncée du premier ordre du quartz α en quartz β (voir plus loin). Elle a permis l'étude complète du polymor-

phisme des acides gras [61]. Les rayons X ont permis de découvrir directement de nouvelles formes polymorphiques, comme dans le cas du stéarate de sodium [62] et de compléter les renseignements d'une étude dilatométrique trop peu sensible du palmitate de sodium [63], etc...

Cette méthode a été appliquée aux transformations diffuses et aux transformations du deuxième ordre, d'abord sans succès. Puis, en étudiant les variations des raies des diagrammes, non seulement en position, mais en intensité, en recherchant l'apparition ou la disparition de raies faibles, on est arrivé dans plusieurs cas à élucider le mécanisme de la transition (chlorure d'ammonium [57], bromure d'ammonium [52], iodure d'ammonium [28]) ; dans d'autres cas, on a pu imaginer des mécanismes probables (nitrate de sodium [58], acétate basique de glucinium [59]). Si, dans d'autres cas, le problème n'est pas résolu, on a mis en évidence des phénomènes nouveaux que la théorie devra expliquer (méthane [60]).

§ 44. **Constante diélectrique.** — De nombreuses mesures de la constante diélectrique ε des solides isolants ont été réalisées à différentes températures et dans des champs électriques alternatifs de fréquences très diverses (étude de la dispersion dans le domaine hertzien).

Des mesures analogues ont été faites sur des solides conducteurs (comme les sels) ; on mesure alors les deux termes de la constante complexe $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ (ε' = constante diélectrique ; ε'' = absorption électrique) (1).

a) *Corps non polaires.* — Il n'y a pas de dispersion dans le domaine hertzien. Pour une transformation du premier ordre, ε montre une discontinuité qu'on peut expliquer de la façon suivante : la polarisation molaire

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} \qquad (d : \text{densité})$$

est indépendante de l'état physique, mais d subit une discontinuité ; il en est de même pour ε. Par exemple, la fusion des solides s'accompagne d'une diminution brusque de ε (Expériences sur H_2, N_2, CS_2, CCl_4) [64]. Il y a encore discontinuité de ε lors d'une transformation polymorphique (CCl_4 à $-47°6$ C passe d'une forme clinorhombique stable à basse température à une forme cubique, ε croît brusquement) [64].

Pour les transformations d'ordre supérieur, d présente simplement un point anguleux ; il doit en être de même pour ε, mais il ne semble pas que cette variation ait été observée.

(1) On trouvera un exposé des méthodes de mesures dans une brochure de Freymann [65]. Voir un travail de Guillien [66].

b] *Corps polaires.* — Les résultats expérimentaux sont plus complexes, car l'effet de dispersion peut être considérable. La plupart sont indiqués dans la troisième partie, en particulier dans le cas des sels d'ammonium.

On a cherché dans ces résultats une indication sur le mécanisme des transformations. Si, dans un domaine de températures, il n'y a pas dispersion, c'est que les porteurs de moment électrique sont bloqués dans le réseau. Si la dispersion existe, c'est que les molécules ou les groupements polaires possèdent une certaine liberté d'orientation dans le champ électrique [67].

Par exemple, pour les fréquences moyennes, la glace a une grande dispersion entre — 48 et 0° C et ε' croît rapidement avec la température [68]. On a expliqué le phénomène en disant qu'à partir de — 48° C, et de plus en plus à mesure qu'on s'approche de 0°, les molécules d'eau deviennent libres de s'orienter dans le réseau.

On a supposé aussi que le passage de l'état de libration à l'état de rotation explique les transformations d'ordre supérieur. On rejoint ainsi la théorie générale de Pauling [69] (1).

§ 45. **Résistance électrique.** — La résistance électrique des métaux a été étudiée avec soin aux différentes températures.

Sans parler de la brusque variation que cette grandeur subit aux très basses températures chez les supraconducteurs, on a trouvé que la résistance présente un « accident », sans doute une discontinuité, quand le métal est le siège d'une transformation polymorphique. C'est le cas pour le calcium dont la forme α, cubique, stable à basse température, se transforme à 450° C en une forme β hexagonale [71] et pour le manganèse à 742° C [72].

Au point de Curie du nickel (transformation du deuxième ordre), la courbe R(θ) montre un coude brusque; la dérivée $\frac{dR}{d\theta}$ passe par un maximum aigu suivi d'une chute rapide [73]. Pour d'autres ferromagnétiques, il peut y avoir un décalage entre la température du point de Curie ferromagnétique et l'accident de la courbe R(θ).

§ 46. **Pouvoir thermoélectrique.** — Soit un couple thermoélectrique formé d'un métal A, qui ne présente pas de transformations dans un certain domaine de températures, et d'un métal B. La force électromotrice E est une fonction de la température θ ; le pouvoir thermoélectrique est $P = \frac{dE}{d\theta}$.

(1) Voir quatrième partie.

Les variations de E et de P peuvent donner des renseignements sur les transformations que subit le métal B.

Par exemple, la transformation polymorphique du fer à 903° C se traduit par une discontinuité aiguë de la f. e. m. du couple Fe Cu [74].

Au point de Curie du nickel (deuxième ordre), le couple Ni-Cu a une f. e. m. continue, mais $\frac{dE}{d\theta}$ passe par un maximum très net [75].

§ 47. **Constantes mécaniques.** — Il est naturel que deux variétés polymorphiques d'un solide pur possèdent des propriétés mécaniques différentes. Il est donc clair qu'une transformation du premier ordre provovoque une discontinuité de ces propriétés.

On a recherché, dans quelques cas particuliers, si une transformation du deuxième ordre et une transformation diffuse ont une influence sur différentes grandeurs, comme le module d'Young, le module de torsion, etc...

La réponse est affirmative dans le cas du chlorure d'ammonium [76], du nickel au point de Curie [77] et pour un certain nombre de hauts polymères.

§ 48. **Conductibilité thermique.** — Bien que les mesures soient encore rares et certaines discutées, il semble qu'une transformation du deuxième ordre s'accompagne de variations rapides du coefficient de conduction thermique λ.

Laissons de côté le phénomène remarquable que présente, à ce point de vue, le passage de l'hélium I à l'hélium II (voir plus loin).

La courbe $\lambda(\Theta)$ présente un « accident » au point de transition du méthane à 20°4 K [78] et de l'acide bromhydrique solide [79]. Il y a probablement discontinuité de λ quand le plomb passe de l'état normal à l'état supraconducteur dans un champ magnétique nul (7°2 K) [80]. S'il n'y a pas discontinuité de λ au point de Curie du nickel, il y a certainement un maximum accentué [81].

§ 49. **Solubilité.** — On possède au moins deux exemples où une température de transition se traduit par un « accident » sur la courbe de solubilité dans l'eau.

a) D'après les mesures d'Etard [82], la courbe de solubilité dans l'eau du sulfate de cuivre pentahydraté se compose de deux parties quasi rectilignes, se raccordant vers 54° C.

b) D'après Kracek [16], la courbe de solubilité dans l'eau du nitrate de sodium, tracée en portant en ordonnées $\frac{1}{\Theta}$ et en abscisses le logarithme du titre moléculaire de NO_3Na a la forme d'un S renversé, les deux parties de l'S se raccordant vers 275° C, qui est la température de transition de ce sel.

§ 50. **Conclusion**. — Les méthodes particulières de recherche des transformations sont donc nombreuses. On aurait pu y joindre les mesurés de susceptibilité magnétique qui mettent en évidence les transformations de l'état paramagnétique à l'état ferromagnétique ou antiferromagnétique (voir plus loin). Il est possible que leur nombre augmente encore : les spectres d'absorption infra-rouge et les spectres Raman sont peut-être appelés à donner, dans ce domaine, plus de renseignements qu'ils ne l'ont fait jusqu'ici (voir néanmoins [83] et [84]).

Il faut bien s'entendre sur le caractère de ces méthodes. Elles suggèrent simplement l'existence probable d'une transformation ; il semble prématuré de vouloir déduire l'ordre de cette transformation de l'aspect de l'anomalie observée. C'est à une méthode thermique où à la dilatométrie qu'il faut s'adresser pour confirmer l'existence de la transformation et en déterminer la nature.

TROISIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Généralités.

Le but de la troisième partie de cet exposé est de donner des exemples des différents types de transformations rencontrés expérimentalement, de rechercher s'ils sont conformes aux définitions thermodynamiques et, par conséquent, s'ils trouvent leur place dans la classification développée dans la première partie.

§ 51. **Réversibilité des transformations**. — La classification thermodynamique des transformations envisage uniquement des transformations *réversibles*. Or l'expérience nous met en présence de transformations qui, à ce point de vue, ont des propriétés très diverses. Si certaines transformations semblent presque parfaitement réversibles, d'autres sont complètement irréversibles. De plus, on observe fréquemment des états « métastables » qui provoquent des « retards » aux transformations.

Dans le cas des *transformations du premier ordre*, on attribue généralement à ces « retards » une *origine cinétique*. On admet que, par un mode opératoire convenable, on peut réaliser les conditions propices à la formation spontanée de « germes » et à leur développement ultérieur.

Dans le cas des *transformations d'ordre supérieur* on parle plutôt d'*hystérèse thermique*. Les grandeurs caractéristiques du corps pur prennent alors, dans la région de transformation, des valeurs différentes suivant qu'on opère par températures croissantes ou décroissantes ; il y a donc, dans ces conditions, deux températures de transition. Dans quelques cas particuliers (comme BrH cristallisé [85]), on a pu montrer que les phénomènes observés dépendent de l'histoire antérieure de l'échantillon étudié. L'hystérèse thermique ne semble d'ailleurs pas générale et certains solides, sièges de transformations d'ordre supérieur, semblent en être dépourvus.

§ 52. **Données expérimentales.** — Les recherches sur les transformations sont extrêmement nombreuses. Les transformations du premier ordre ont été étudiées depuis de nombreuses années, celles d'ordre supérieur plus particulièrement depuis dix ans.

Malgré cette richesse de données expérimentales, il y a de nombreux exemples où les renseignements sont insuffisants pour qu'on puisse en déduire avec certitude l'ordre de la transformation.

§ 53. **Plan de l'étude.** — Pour la commodité de l'exposé, la troisième partie est divisée de la façon suivante :

a) Etude des *transformations du premier ordre*. Il n'a pas été possible de donner beaucoup de détails sur ces transformations classiques. On a indiqué les aspects nouveaux de la question (recherches aux basses températures et sous forte pression). On a donné des exemples de transformations strictement brusques, de transformations annoncées et de transformation limite.

b) Etude des *sels d'ammonium*. Il n'est pas toujours possible de préciser la nature des transformations observées, mais, pour quelques sels, on a des exemples très nets de transformations diffuses.

c) Etude de la transformation λ de l'*helium liquide*.

d) Etude des *transformations du deuxième ordre « ordinaires »*. Les corps les mieux étudiés forment autant de monographies ; puis on signale plus rapidement les transformations insuffisamment étudiées ou douteuses.

e) Etude des *transformations liées à des phénomènes magnétiques*. Il s'agit des transformations qui accompagnent le passage du ferromagnétisme ou de l'antiferromagnétisme au paramagnétisme, du paramagnétisme constant au paramagnétisme fonction de la température, etc...

f) Etude des *seignetto-électriques*, corps ayant des propriétés analogues au sel de Seignette.

g) Etude des transformations qui accompagnent le passage de l'état métallique ordinaire à l'état *supraconducteur*.

h) Etude succincte des *alliages binaires à surstructure*.

CHAPITRE II

Transformations du premier ordre.

§ 54. **Transformations cristal-vapeur et liquide-vapeur.** — *a*) Nous n'insisterons pas sur ces transformations classiques, parfaitement réversibles sauf quelques phénomènes de retard facilement évitables.

Ce sont des transformations du *premier ordre strictement brusques. Au point critique*, la transformation liquide → vapeur possède toutefois des propriétés particulières.

b) En ce point, la chaleur de vaporisation s'annule. La chaleur spécifique, sous la pression critique C_p, d'un gaz réel augmente indéfiniment, quand, par températures décroissantes, on atteint la température critique Θ_c ; sous la même pression, la chaleur spécifique d'un liquide augmente avec Θ et semble devenir infiniment grande pour $\Theta = \Theta_c$.

Il est facile d'étudier la forme de la courbe $\sigma(\Theta)$ pour $p = p_c$ en se servant d'une équation d'état, celle de Van der Waals par exemple ; on trouve que c'est une courbe en S, avec tangente d'inflexion verticale pour $p = p_c$; on voit alors que α augmente indéfiniment quand Θ tend vers Θ_c par valeurs croissantes ou décroissantes.

Enfin, la courbe $\sigma(p)$ à la température critique est bien connue : c'est l'isotherme critique en coordonnées de Clapeyron ; elle possède une tangente d'inflexion verticale et le coefficient de compressibilité isotherme χ augmente indéfiniment pour $p = p_c$.

Il semble donc qu'au *point critique*, on soit en présence d'une *transformation limite*.

§ 55. **Transformation cristal-liquide.** — *a*) La courbe de vaporisation est unique pour tous les fluides purs, quand on la trace en coordonnées réduites. Y a-t-il de la même façon UNE courbe de fusion ?

Si on réfléchit à la diversité des corps cristallins et des forces qui assurent la stabilité des réseaux (forces de Van der Waals, forces de valence, forces d'échanges ...), on peut douter d'une similitude d'aspect et de propriétés pour les courbes de fusion.

L'expérience a néanmoins montré que, dans la limite des pressions atteintes, la courbe de fusion est constamment *croissante* et qu'elle est *concave vers les pressions élevées*. De plus, le long de la courbe de fusion, $\Delta\sigma$ diminue quand la pression croît et la compressibilité du liquide est toujours plus grande que celle du solide cristallin [47].

Il y a toutefois trois corps qui font exception à ces règles : la glace, le bismuth et le gallium.

Pour la glace I, la courbe de fusion, au voisinage de la pression ordinaire, a une pente négative, mais ce n'est qu'un *accident localisé* ; dès

qu'on dépasse 20 000 atmosphères, la glace III se conduit comme les autres solides et la courbe de fusion a les propriétés précédemment énoncées.

Dans le cas du bismuth et du gallium, les pressions atteintes ne sont pas encore suffisantes pour qu'on puisse conclure [86].

b) Il ne résulte pas de la similitude d'aspect des courbes de fusion qu'il n'y ait qu'un seul type de fusion. Il semble qu'actuellement, on puisse distinguer deux sortes de fusion, l'une qui correspond à une transformation du premier ordre strictement brusque, l'autre à une transformation annoncée. La fusion annoncée est précédée de *préfusion*.

Conformément à la définition des transformations annoncées [§ 14], la préfusion se manifeste par une augmentation graduelle et « anormale » de la chaleur spécifique et du coefficient de dilatation du solide plusieurs degrés avant la température de fusion proprement dite.

Cette augmentation anormale de la chaleur spécifique avait été remarquée depuis longtemps ; on l'avait d'abord attribuée à l'existence d'impuretés. Mais le phénomène se produit encore avec des corps cristallisés très purs et son origine semble ne plus faire de doute.

Voici quelques corps pour lesquels on a remarqué une préfusion très nette.

Le *zinc* et le *cadmium* ont un coefficient de dilatation anormalement grand, juste avant la température de fusion [87].

Le *trichloroéthane* CCl_3CH_3 ($\theta_f = 240°$ C) montre une chaleur spécifique anormalement grande avant la fusion, même pour un échantillon très soigneusement purifié [88]. Les phénomènes sont analogues avec le *diméthylacétylène* ($\theta_f = 241°$ C) [89].

Avec le carbure normal $C_{18}H_{38}$, la préfusion se fait sentir au moins 15° avant la fusion [90].

Dans d'autres cas, d'ailleurs, on pense à la préfusion, quand on veut qualifier des phénomènes tels que les suivants : les modules d'élasticité d'un cristal unique de chlorure de sodium décroissent linéairement quand la température croît tant qu'on reste éloigné de la température de fusion, puis la variation devient de plus en plus rapide plusieurs dizaines de degrés avant θ_f [91].

On a cherché à préciser par des considérations thermodynamiques, le *degré de préfusion* d'un corps. Soit Q la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de masse d'un corps cristallin pour l'amener du zéro absolu à la température de fusion. Appelons chaleur totale à la température de fusion : $Q' = Q + L_f$.

On peut considérer comme cas idéal celui où $Q = L_f$; c'est à peu près celui de l'eau qui présente la fusion brusque, sans préfusion.

Le quotient $\lambda = \frac{Q - L_f}{2Q'}$ exprimerait le degré de relâchement du réseau, dû à la préfusion [92].

Frenkel considère la préfusion comme une manifestation de fluctuations de densité au sein de la phase solide : un peu avant la fusion, il y aurait formation de petits « noyaux » de phase liquide jouant le rôle de corps dissout par rapport à la phase cristalline qui serait le solvant.

La statistique appliquée à ce modèle conduit à une explication quantitative de la croissance anormale de la chaleur spécifique, du coefficient de dilatation cubique et aussi de la conductibilité électrique dans le cas des cristaux ioniques [93].

§ 56. **Transformations polymorphiques.** — Commençons par quelques généralités.

a) Bridgman [47] insiste avec raison sur l'*extraordinaire richesse des transformations polymorphiques.* On peut dire que toutes les éventualités possibles, compatibles avec l'équation de Clapeyron, ont été rencontrées par l'expérience.

Les courbes de transformation $\Theta(p)$ peuvent avoir une pente positive ou négative, une concavité dans un sens ou dans l'autre. Cette pente peut être très grande ou très petite. En particulier, il existe des transformations pour lesquelles $\frac{d\Theta}{dp}$ est infini, ou presque, ce qui entraîne une chaleur de transformation quasi nulle.

On connaît un exemple de transformation avec un maximum de température pour une certaine pression, une autre avec un minimum de température.

La discontinuité de volume spécifique $\Delta\sigma$ peut croître ou décroître le long de la courbe de transformation. La compressibilité de la phase de plus grand volume peut être supérieure ou inférieure à celle de l'autre phase. En particulier, on a remarqué qu'il y a à peu près la moitié des transformations dans lesquelles c'est la phase de plus petit volume qui est la plus compressible ; ce qui est anormal.

Malgré cette diversité d'aspect, les courbes de transformation polymorphique possèdent une propriété commune : *on ne les a jamais vues se terminer par un point critique :* le passage continu d'un type de réseau à l'autre semble être, jusqu'à présent, une impossibilité physique.

Le nombre de transformations polymorphiques connues s'est grandement accru à la suite des recherches aux basses températures et aux fortes pressions. Nous nous contenterons ici de donner simplement quelques exemples pris en dehors de ceux qui sont considérés comme classiques.

b) *Basses températures.* — L'*oxygène* peut se présenter sous trois variétés polymorphiques, avec des points de transformation à — 229°7 et — 249°4 sous la pression ordinaire. L'*azote* a deux formes qui sont en équilibre à — 237°7. A très basse température, ClH est cubique,

mais à 98° K il donne des cristaux de symétrie moindre ; nous verrons que BrH et IH se comportent différemment.

L'exploration des transformations qui s'effectuent aux basses températures est relativement aisée, car on peut y appliquer l'analyse aux rayons X.

c) *Fortes pressions.* — On peut citer comme exemple de transformations polymorphiques observables seulement sous fortes pressions, celles qui ont été découvertes récemment chez les *halogénures alcalins* [94].

$ClNH_4$, $BrNH_4$, INH_4 possèdent dans les conditions ordinaires un réseau cubique à faces centrées (type ClNa). Sous une pression voisine de 1 000 kg./cm², ce réseau change brusquement et devient un réseau cubique centré (type CsCl). La courbe de transformation $\Theta(p)$ est presque verticale et la chaleur de transformation L est très petite.

Même phénomène avec ClRb, BrRb, IRb, vers 5 000 kg./cm², et avec ClK, BrK, IK vers 20 000 kg./cm².

Par contre, aucune transformation analogue n'a été observée pour le chlorure de sodium jusqu'à 200 000 kg./cm² [95].

Les fluorures alcalins ne présentent pas non plus ces transformations.

La théorie de l'état cristallin dans le cas des corps à structure simple est suffisamment développée pour que le calcul de l'énergie libre soit possible. Les transformations des halogénures de Rb et K ont pu ainsi être prévues. Le calcul a montré aussi que c'est le réseau cubique à faces centrées qui reste le plus stable pour le chlorure de sodium, même aux pressions très élevées, ce qui explique l'absence de transformation.

L'étude des transformations sous forte pression présente une difficulté supplémentaire : on ne peut facilement y appliquer l'analyse aux rayons X. Aussi, on ne peut connaître la structure des phases stables à haute pression que lorsqu'on peut les observer sous la pression ordinaire, à une température convenable.

d) Du point de vue *cinétique*, les transformations polymorphiques manifestent aussi une grande diversité. Certaines ne se font qu'avec un retard, dans un sens ou dans l'autre, ou dans les deux sens, également ou inégalement. Pour certaines, on peut, suivant Bridgman, définir un « domaine d'indifférence », variable avec la température et la pression, à l'intérieur duquel deux phases cristallines restent simultanément en équilibre métastable.

Ce qui est certain, c'est qu'il y a des degrés dans la réversibilité des transformations polymorphiques. En particulier, certaines transformations sont franchement irréversibles, par exemple, le changement :

Phosphore blanc → Phosphore rouge.
Diamant → Graphite.
Blende → Würtzite, etc...

Ces transformations se font avec chaleur latente et variation brusque de densité. Mais on ne peut définir expérimentalement une température de transformation sous une pression donnée.

§ 57. **Classification des transformations polymorphiques.** — Les transformations polymorphiques peuvent être strictement brusques — on les appelle alors *non paramorphiques* ou bien annoncées — elles sont alors *paramorphiques* (§ 14).

a) Un exemple simple du premier type est constitué par la transformation : *Soufre* α → *Soufre* β à 95°6 C sous la pression ordinaire.

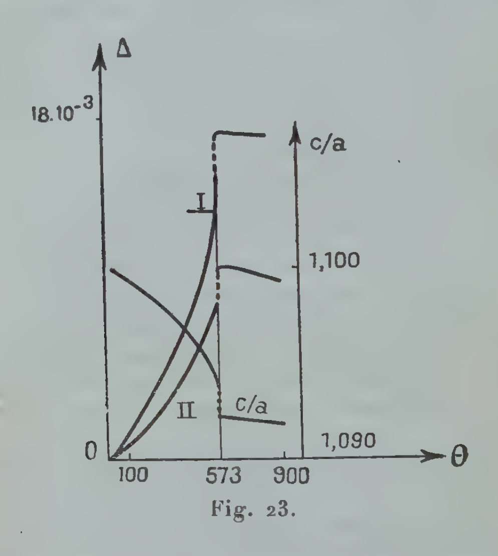


Fig. 23.

La transformation absorbe la quantité de chaleur L = 2,7 calories par gramme. Elle s'accompagne d'une augmentation brusque de volume puisque le soufre α, orthorhombique, a une densité $d = 2{,}07$ et le soufre β, clinorhombique, a une densité $d = 1{,}96$. Pendant la transformation, un cristal homogène de S_α donne un agrégat de petits cristaux de S_β non orientés.

b) L'exemple le plus net de paramorphisme semble être constitué par la transformation du *quartz* α *en quartz* β (Le Chatelier, 1890).

Le quartz α appartient à l'hémiédrie holoaxe du système rhomboèdrique (Λ_3, $3L_2$). Il est piézoélectrique et doué de pouvoir rotatoire. Le quartz β est holoèdre hexagonal, donc non piézoélectrique, mais il est encore doué de pouvoir rotatoire.

Les deux phases sont en équilibre à 573° C, sous la pression ordinaire. La transformation de la phase α en la phase β se fait avec augmentation brusque du volume spécifique d'environ 1 o/o et avec absorption

de 4 cal.-g. par gramme; c'est donc incontestablement une *transformation du premier ordre.*

Mais, avant 573° C, le volume spécifique croît « anormalement » et de plus en plus vite à mesure que la température s'approche de 573° C; il en est de même de l'entropie spécifique, comme il résulte des mesures de la chaleur spécifique du quartz α exécutées par plusieurs auteurs [96]. Donc les discontinuités de S et de σ à 573° C sont *annoncées*, dans un domaine étendu de températures, avant la température de transformation.

La figure 23 indique, d'après Chevenard et Portevin [38] la variation avec θ de la longueur de barreaux de quartz. On y voit accessoirement

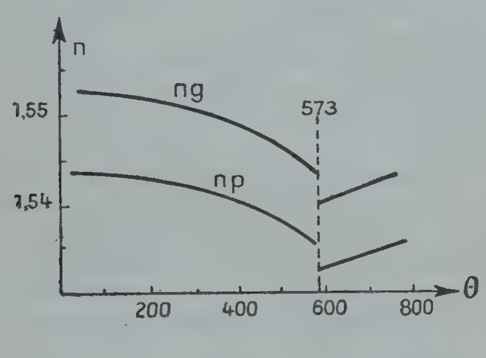


Fig. 24.

la décroissance graduelle du rapport cristallographique $\frac{c}{a}$, qui subit une chute brusque à 573°. Bien d'autres grandeurs subissent une variation analogue à celle de $\frac{c}{a}$: par exemple, les indices de réfraction principaux [97] (fig. 24).

Les résultats de Chevenard et Portevin sur la dilatométrie tendraient à établir que la transformation est annoncée dans les deux sens, mais on ne peut affirmer que la même propriété se retrouve pour l'entropie.

Le mécanisme de la transformation graduelle du quartz α qui précède la transformation brusque quartz α → quartz β semble être complètement élucidé par l'analyse aux rayons X, interprétée par de nombreux auteurs, en particulier W. Bragg et Gibbs [98].

Friedel indique dans ses Leçons de Cristallographie (Paris, 1926) de nombreux exemples de transformations polymorphiques avec paramorphisme.

CHAPITRE III

Etude des sels d'ammonium.

Ce chapitre est consacré uniquement aux composés d'ammonium, qui ont, historiquement, une grande importance. On ne parlera qu'incidemment des transformations polymorphiques ordinaires (premier ordre) pour insister sur les transformations d'ordre supérieur ; on y rencontrera, en particulier, des exemples fort nets de *transformations diffuses*.

Certains composés d'ammonium ont été l'objet de nombreux travaux, mais les résultats sont parfois contradictoires. D'autres, par contre, n'ont été étudiés que superficiellement. Enfin, on a pu comparer, dans quelques cas, les propriétés des composés d'ammonium et celles des composés correspondants de deutérioammonium.

§ 58. **Fluorure d'ammonium.** — Sel hexagonal. — A — 30°7 C, la chaleur moléculaire de ce sel montre une pointe de 52,4 calories, suivie d'une décroissance rapide mais faible [99]. Il y a, en même temps, variation sensible de biréfringence. La constante diélectrique mesurée pour $\lambda = 2\,700$ m. montre, à cette température, une chute de 0,6 0/00 [100]. Les observations manquent pour les autres grandeurs.

§ 59. **Chlorure d'ammonium.** — Ce sel a été l'objet d'un nombre considérable de travaux.

a) *Dilatométrie.* — Simon et Bergman [35] trouvent une variation continue de volume, ressemblant à celle du nitrate de sodium ou du méthane, mais le point anguleux n'existe plus ici, il est remplacé par un petit arc de courbe (fig. 25).

Adenstedt [41] trouve qu'en opérant par températures croissantes le coefficient de dilatation cubique passe par un maximum, voisin de $4\,200 . 10^{-6}$, vers — 30°7 C et décroît ensuite rapidement, mais non suivant la verticale, jusque vers 10^{-5}, pour une température légèrement supérieure. De plus, il y a hystérèse thermique ; en opérant par refroidissement on retrouve à peu près le même phénomène mais à une température plus basse d'environ 0°3 (fig. 26).

Ces deux observations concordantes conduisent à ranger cette transformation du chlorure d'ammonium parmi les transformations diffuses.

Pour Smits, Müller et Kröger [24], il en est autrement : il y aurait discontinuité de volume à — 31°5 C et hystérèse ; la transformation serait alors du premier ordre mais elle devrait s'accompagner d'une chaleur latente qui n'a pas été observée.

b) *Chaleur spécifique.* — A — 30° C, la chaleur spécifique passe par un maximum très aigu (117 cal. × mol./g. × degré) suivi d'une chute rapide, mais non verticale [99] [11]. Il y a hystérèse thermique.

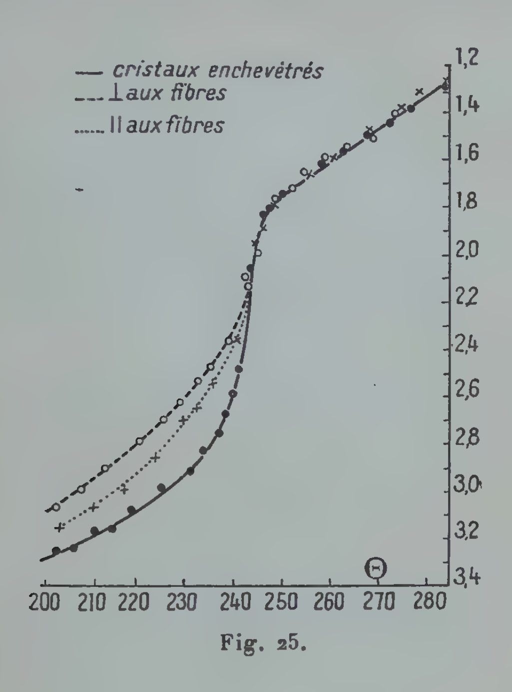


Fig. 25.

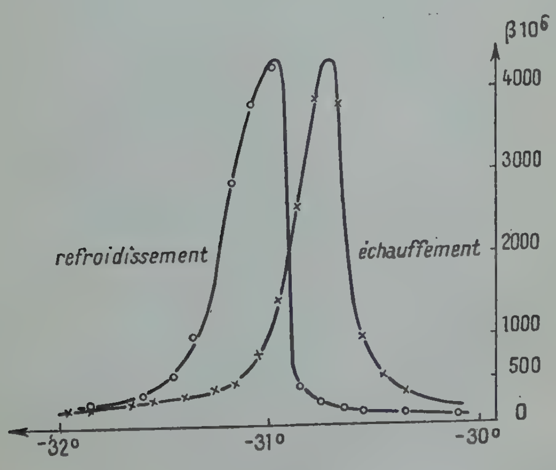


Fig. 26.

c) *Constante diélectrique.* — La figure 27 donne les variations de ε' avec Θ pour $\lambda = 2\,700$ m. d'après Guillien [100]; on y voit que $\frac{d\varepsilon'}{d\Theta}$ passe par un maximum très accentué à — 30°5 C.

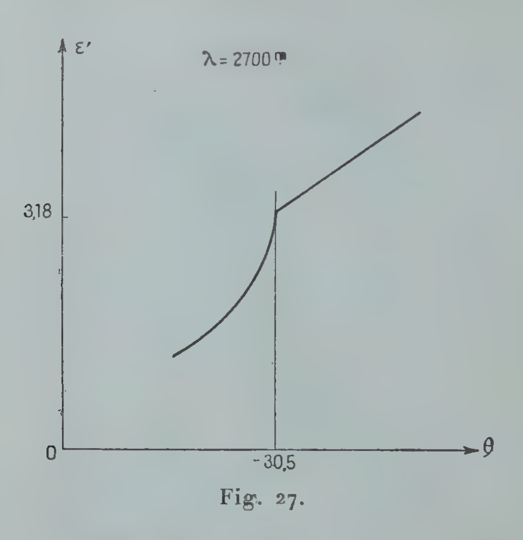


Fig. 27.

d) *Propriétés optiques.* — 1. Pohlmann [101] a étudié l'absorption infra-rouge d'une couche microcristalline de chlorure d'ammonium pour différentes températures et quelques longueurs d'onde. La courbe du coefficient d'absorption en fonction de la température présente un coude très net vers — 31° C.

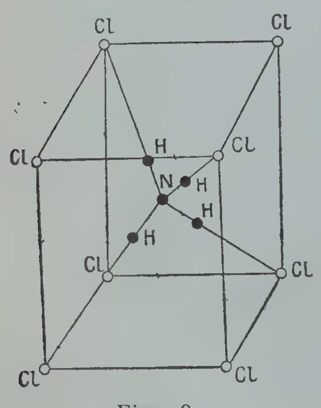


Fig. 28.

2. Menziès et Mills [83] ont étudié le spectre Raman du sel pulvérisé. Quand la température est inférieure à — 31° C, une bande caractéristique du réseau cristallin apparaît nettement; les auteurs en déduisent qu'à basse température tous les tétraèdres NH_4 sont disposés de la même façon dans le réseau.

e) *Cristallographie.* — A basse température, comme à la température ordinaire, le réseau est cubique, du type CsCl.

A basse température, les cristaux sont piézoélectriques. Le phénomène disparaît vers — 30°8 C [56]; un centre de symétrie apparaît donc à cette température.

Jusqu'aux recherches de Dinichert [57], les rayons X n'avaient donné aucun renseignement sur la transformation. La diffraction de rayons X par un cristal unique à différentes températures a mis en évidence la coexistence de deux modifications dans un intervalle d'environ 3° aux environs de — 30°5 C.

f) *Mécanisme*. — E. Bauer [70] considère comme à peu près démontré que la transformation en question marque, pour l'ion ammonium, le passage progressif des librations aux rotations, comme l'avait supposé Pauling [69]. A basse température, la cellule élémentaire du réseau serait celle qui est représentée sur la figure 28. Le réseau est démuni de centre (piézoélectricité) et possède une bande de vibration intermoléculaire active dans le spectre Raman. Quand l'ion NH_4 se met à tourner, ses interactions avec les ions voisins tendent à prendre la symétrie sphérique, ce qui fait disparaître la piézoélectricité et la bande Raman.

§ 60. **Chlorure de deutérioammonium.** — Les auteurs semblent d'accord pour affirmer qu'on est ici en présence d'une transformation diffuse qui a lieu vers — 24° C. Il n'y a pas d'hystérèse thermique. Les

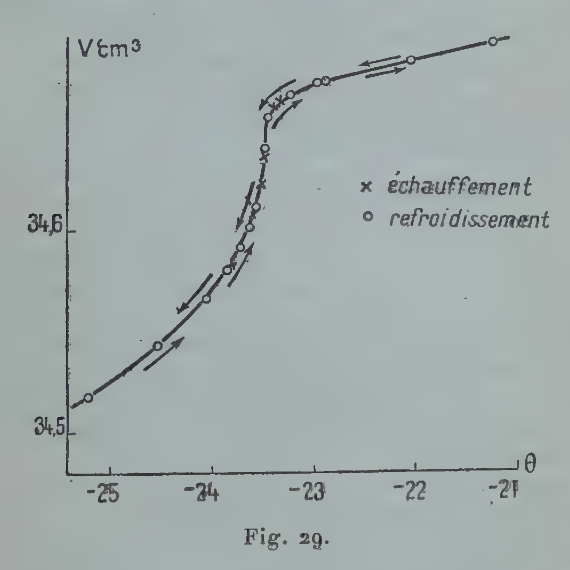


Fig. 29.

mesures ne portent actuellement que sur la dilatation cubique et la chaleur spécifique [103] [104]. La figure 29 indique les variations du volume spécifique d'après Smits, Muller et Kröger.

§ 61. **Bromure d'ammonium.** — a) *Dilatométrie.* — Deux études contradictoires : Simon et Bergman [35] observent, par élévation de tempéra-

ture, une diminution progressive du volume, passage par un minimum à — 39° C suivi d'une croissance verticale (transformation du deuxième ordre) ; pour Smits, Ketelaar et Müller, il s'agit au contraire d'une transformation diffuse avec domaine d'hystérèse petit [26]. Ce dernier résultat est sans doute exact.

b) *Chaleur spécifique.* — Elle passe par un maximum de 67,8 calories à — 39° C, puis elle décroît rapidement [99].

c) *Constante diélectrique.* — Même allure de la courbe $\varepsilon'(\Theta)$ que pour le chlorure d'ammonium [100].

d) *Cristallographie et propriétés optiques.* — A basse température, les cristaux sont quadratiques $\left(\frac{c}{a} = 0,71\right)$; ce qui explique leur biréfringence. Ils ne sont pas piézoélectriques.

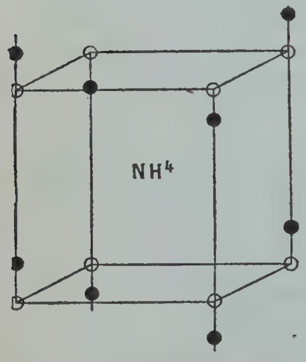


Fig. 30.

A — 30° C et à la température ordinaire, le réseau est cubique du type CsCl ; la biréfringence a disparu. Il s'agirait donc d'une transformation polymorphique diffuse, ce qu'ont prouvé Weiglé et Sainie [52].

Par l'étude des diagrammes de rayons X sous grande incidence, ils ont précisé qu'on passe de la maille cubique à la maille quadratique en contractant le cube de 3 o/oo suivant deux de ses axes, puis en déplaçant les ions Br de 2 o/o le long du troisième axe, ce déplacement devant être alternativement positif et négatif quand on considère les ions disposés le long d'un axe contracté (fig. 30).

e) *Mécanisme.* — Le réseau, à basse température, serait formé par mirages successifs de la cellule de la figure 30 sur les faces du cube. Un ensemble de huit cellules forme donc une maille ayant un centre, ce qui exclut la piézoélectricité et la bande de vibration Raman, mais non la biréfringence.

Le passage de l'ion NH_4 de l'état de libration à l'état de rotation provoque, par interactions des ions, une transformation en réseau cubique centré, ce qui fait disparaître la biréfringence.

§ 62. **Bromure de deutérioammonium.** — Par dilatométrie, Smits, Tollenaar et Kröger ont trouvé deux transformations diffuses : l'une à — 58° C avec domaine d'hystérèse de 0°15, l'autre à — 105° C avec domaine d'hystérèse de 9°. Entre ces deux températures, le réseau

serait quadratique ; il serait cubique, du type CsCl pour $\theta < -105°$ C et $\theta > -58°$ C [27].

§ 63. **Iodure d'ammonium.** — L'iodure d'ammonium présente d'abord une transformation polymorphique (premier ordre) à une température mal connue : entre — 17,2 et — 15,6 (Schaffer) [105] ; à — 17°5 (Bridgman) [106] ; à — 12°5 (Simon, Simson et Ruheman) [99] ; la mesure de ε′ montre une variation brusque à — 5°9 avec hystérèse thermique (Guillien) [100]. Cette transformation consiste en un passage d'un

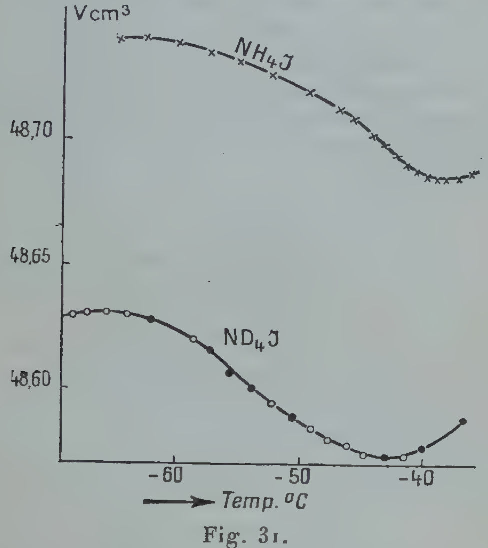


Fig. 31.

réseau cubique du type CsCl au type NaCl, stable à température ordinaire.

Ce sel présente aussi une transformation diffuse. Simon, Simson et Ruheman observent un maximum de chaleur spécifique à — 42°5 [99]. Smits et Tollenaar mettent en évidence une dilatation anormale (contraction) entre — 62° et — 39° [28]. ε′ et ε″ passent par un maximum très accentué à — 28°5 [100].

La transformation semble être du même type que celle du bromure d'ammonium : passage d'un réseau quadratique $\left(\frac{c}{a} = 0{,}707\right)$ à un réseau cubique du type CsCl.

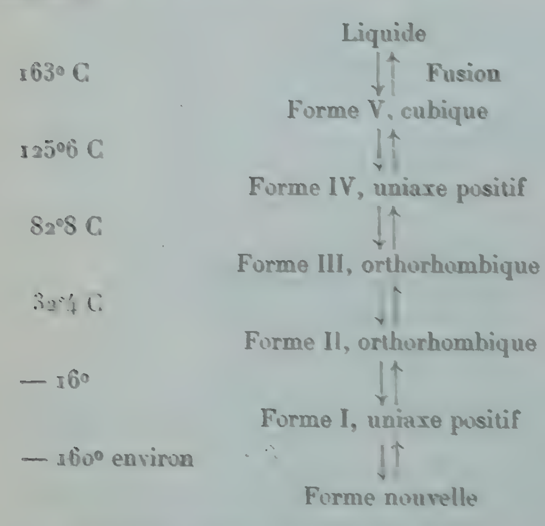
§ 64. **Iodure de deutérioammonium.** — On a encore trouvé par dilatométrie une transformation diffuse, avec contraction s'étendant entre — 65° et — 42° [28] (fig. 31).

§ 65. **Sulfate d'ammonium.** — L'analyse thermique différentielle a suggéré l'existence d'une transformation entre — 49° et — 50° [17]. En fait, les mesures de chaleur spécifique ont mis en évidence une anomalie avec maximum très aigu à — 49°9 [107] [108] [109], mais les valeurs absolues de la chaleur spécifique varient notablement d'un auteur à l'autre.

ε et ε' passent tous deux par un maximum aigu pour — 53°4 [110].

Le mécanisme de la transformation échappe encore. On ne sait pas même avec certitude si on est en présence d'une transformation diffuse ou d'une transformation du deuxième ordre.

§ 66. **Nitrate d'ammonium.** — Ce sel est extraordinairement polymorphe. On peut résumer comme suit les principales transformations qui semblent toutes du premier ordre, paramorphiques, sauf la fusion. Certaines de ces transformations sont d'ailleurs encore imparfaitement connues.



Cette dernière forme a été mise en évidence par l'analyse thermique différentielle, qui ne donne qu'une valeur approchée de la température de transformation. Il y a d'ailleurs des retards dans la transformation, variables suivant les conditions de l'expérience [292]. Ce résultat est en accord avec les observations faites dans l'étude de l'effet Raman aux basses températures [84] : on a remarqué une différence notable des spectres de ce sel à — 192° et — 75°.

En plus de ces transformations du premier ordre, Creenshaw et Ritter [107] ont trouvé à — 61° une anomalie de chaleur spécifique

consistant en un maximum accentué. Klug et Johnson [17] n'ont pas retrouvé cette anomalie par analyse thermique différentielle (1).

§ 67. **Orthophosphate monoammonique.** — Une transformation observée par Simon et Bergman [35] à — 46° n'a pas été retrouvée ; il s'agirait d'une transformation du premier ordre avec variation brusque du volume spécifique. Guillien, par des mesures de constante diélectrique a mis en évidence, à — 124° une transformation qui aurait une chaleur latente [111]. Des recherches plus récentes ont montré qu'il s'agit en définitive d'une transformation d'ordre supérieur (sans chaleur latente). Son étude sera développée dans le chapitre réservé aux seignetto-électriques (§ 107) pour des raisons qui seront alors indiquées. L'analyse thermique différentielle a suggéré une autre transformation vers 19° C [17]. La dilatométrie a montré que, aux environs de cette température, il y a continuité du volume spécifique. L'anomalie de dilatation observée est très petite et mériterait d'être étudiée de nouveau [30].

§ 68. **Arséniate monoammonique.** — Pour les mêmes raisons que ci-dessus l'étude de la transformation d'ordre supérieur de ce sel à 216° K est reportée au § 107 du chapitre des seignetto-électriques.

§ 69. **Arséniate triammonique.** — L'analyse thermique différentielle indiquerait [17] une transformation à — 56°.

§ 70. **Bichromate d'ammonium.** — L'analyse thermique différentielle a montré une anomalie vers — 2° [17]. La dilatométrie a indiqué une transformation d'ordre supérieur, avec possibilité d'une faible hystérèse thermique [31].

§ 71. **Cyanure d'ammonium.** — D'après Creenshaw et Ritter [107], la chaleur spécifique de ce sel présente un maximum aigu vers — 27°, mais Lely et Bijvoet [112] n'ont trouvé aux rayons X aucune modification sensible de la structure depuis la température ordinaire jusqu'à — 80°.

§ 72. **Chlorure d'amylammonium normal primaire** $ClNH_3(C_5H_{11})$. — La chaleur spécifique montre deux maxima, l'un vers 221° K, l'autre vers 250° K, mais la valeur de la chaleur spécifique varie suivant qu'on opère sur un échantillon trempé à une température inférieure à 165° K

(1) Elle est pourtant parfaitement observable à condition de partir d'une température assez basse (observation personnelle).

ou recuit à 195° K. On n'observe pas de modifications sensibles des diagrammes de rayons X aux différentes températures [113].

Remarque finale. — Il est probable que la liste des composés d'ammonium manifestant des transformations d'ordre supérieur s'allongera. Un grand nombre de sels organiques n'ont pas encore été étudiés ni les sels d'ammonium substitués.

CHAPITRE IV

Transformation λ de l'hélium liquide.

L'hélium est le seul liquide qui présente une transformation du deuxième ordre. Cette transformation est considérée comme le type de la transformation λ.

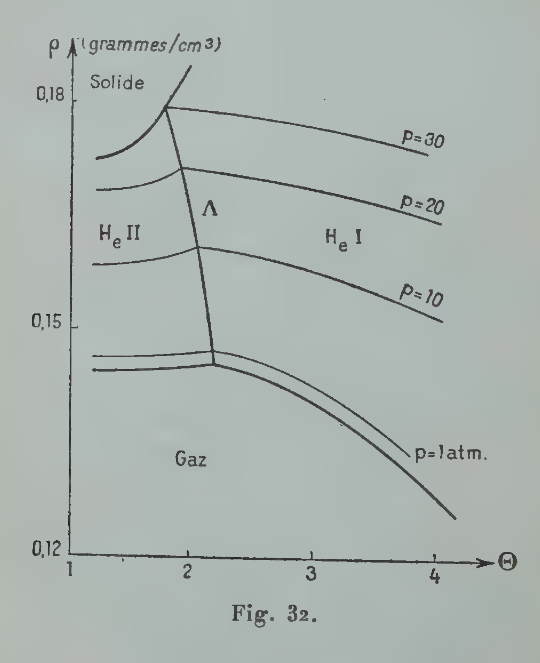


Fig. 32.

§ 73. **Dilatation.** — La transformation a été découverte par l'étude de la dilatation de l'hélium liquide, ou, plus exactement, par la mesure de la masse spécifique ρ de l'hélium liquide sous sa pression de saturation à différentes températures [114]. La densité est une fonction d'abord croissante de la température, mais à 2°19 K, la dérivée de cette

grandeur, c'est-à-dire aussi le coefficient de dilatation cubique, subissent une discontinuité et deviennent négatifs ; la densité devient alors une fonction décroissante de la température.

Depuis ces premières recherches, la densité de l'hélium liquide a été mesurée dans un grand domaine de températures et de pressions, ce qui a permis le tracé de réseaux d'isochores. La courbe $\rho(\Theta)$ sous une pression donnée montre un accident ayant la même allure que précédemment, mais la température de transition Θ_λ est une fonction décroissante de la pression. L'ensemble des mesures a donc permis la construction de la courbe Λ (fig. 32) [115].

Le tracé des réseaux d'isothermes met en évidence de la même façon, une discontinuité du coefficient de compressibilité isotherme à Θ_λ.

§ 74. **Chaleur spécifique et entropie.** — La chaleur spécifique de l'hélium liquide a d'abord été mesurée sous sa pression de saturation [116]. Par températures croissantes, cette grandeur croît de plus en plus rapidement jusqu'à un maximum de l'ordre de 3 calories par gramme-degré, et subit une chute verticale de 2, 3 calories par

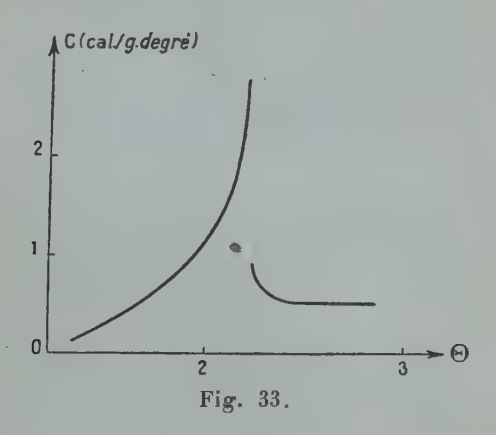


Fig. 33.

gramme-degré à 2°19 K. Après cette discontinuité, la chaleur spécifique continue à décroître lentement jusqu'à un minimum étalé (fig. 33). On a retrouvé des résultats analogues dans la mesure de la chaleur spécifique à pression constante, mais la discontinuité a lieu à une température d'autant plus basse que la pression est plus élevée [117]. On a ainsi une seconde méthode pour construire la courbe Λ.

Les mesures de chaleur spécifique permettent le calcul de la variation de l'entropie spécifique S en fonction de la température. L'allure de la courbe est indiquée sur la figure 34. On y remarque la diminu-

tion rapide de S quand on franchit le point λ par températures décroissantes. On se reportera à un article de Keesom du *Journal de Physique* [118] pour plus de détails sur le diagramme entropique de l'hélium liquide.

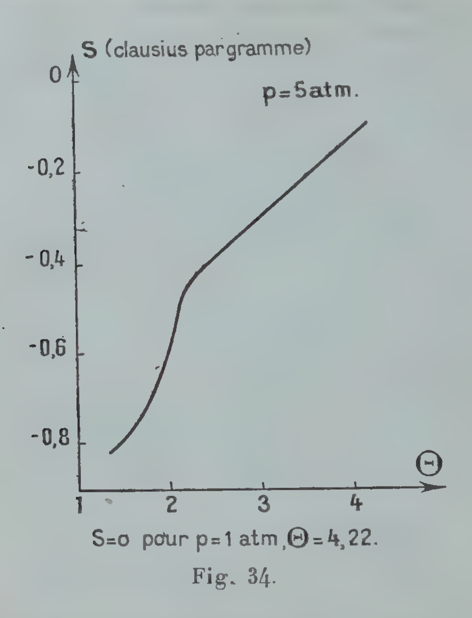


Fig. 34.

§ 75. **Vérification de l'équation d'Ehrenfest.** — Les données expérimentales précédentes ont permis la vérification de la première formule d'Ehrenfest (21) de la façon suivante : La pente de la courbe Λ est bien connue, ainsi que la discontinuité de la chaleur spécifique sous la pression de saturation ; la formule (21) donne donc la discontinuité du coefficient de dilatation cubique, c'est-à-dire la discontinuité de la pente de la tangente à la courbe $\rho(\Theta)$. Connaissant la pente de cette tangente pour $\Theta = \Theta_\lambda + \varepsilon$, qui est bien déterminée, on en déduit la pente de la tangente pour $\Theta = \Theta_\lambda - \varepsilon$, qui se trouve conforme aux mesures [119].

§ 76. **Diagramme de l'hélium aux basses températures.** — L'hélium liquide peut donc exister sous deux « états » : au-dessus de Θ_λ c'est l'hélium I, au-dessous c'est l'hélium II. Il ne semble pas correct d'appeler ces deux états des phases, puisque leur transformation mutuelle se fait sans chaleur latente. Les domaines d'équilibre de ces deux états sont séparés par la courbe Λ qui relie la courbe de fusion et la courbe

de vaporisation (fig. 35). Il n'y a donc pas pour l'hélium de point triple au sens ordinaire du terme ; on ne peut observer simultanément en équilibre l'hélium solide, liquide et gazeux. Cette circonstance explique les tentatives malheureuses faites autrefois pour solidifier l'hélium en suivant la courbe de vaporisation.

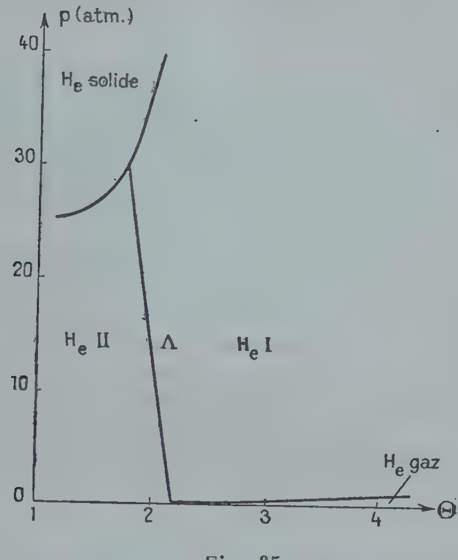


Fig. 35.

Enfin, il semble que, pour des pressions pas trop élevées, l'état stable au zéro absolu soit l'hélium II.

§ 77. **Viscosité de l'hélium liquide.** — Le coefficient de viscosité η de l'hélium liquide a été mesuré à différentes températures par la méthode d'oscillation du disque. Les résultats sont représentés sur la figure 36 [120]. La courbe représentative met en évidence deux caractères anormaux :

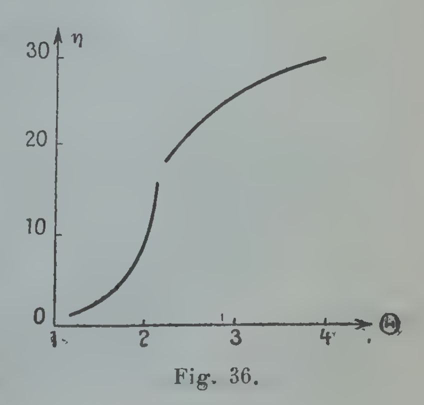


Fig. 36.

1° qu'il s'agisse de l'hélium I ou de l'hélium II, la viscosité décroît en même temps que

la température, alors que c'est l'inverse pour les autres liquides;

2° le passage de l'hélium I à l'hélium II se traduit par un point anguleux sur la courbe $\eta(\Theta)$ et par un changement de concavité; la viscosité de He II décroît très rapidement avec la température et semble tendre vers zéro au zéro absolu : l'hélium II apparaît donc comme un superfluide.

§ 78. **Phénomènes du « grimpage ».** — Un récipient, plongeant dans un bain d'hélium II, renferme lui-même ce liquide; le niveau dans le récipient est supérieur à celui du bain. L'expérience a montré que He II ne se maintient pas dans le récipient; il « grimpe » le long des parois pour aller rejoindre le bain et passe donc spontanément du niveau le plus haut au niveau le plus bas.

Ce passage continuel se fait par l'intermédiaire d'un « film de transport » sur la paroi solide dont l'épaisseur est environ 3.10^{-6} cm. Le récipient contenant l'hélium peut être au-dessus du bain d'hélium et sans contact avec lui; l'écoulement se fait par l'intermédiaire de gouttes qui se forment, aux dépens du film de transport, à la partie externe la plus basse du récipient et qui tombent dans le bain.

La vitesse d'écoulement du film est indépendante de la différence de niveau quand le régime permanent est établi; elle est proportionnelle à la largeur de la surface de communication et fonction décroissante de la température [121].

§ 79. **Conductivité thermique.** — Il résulte d'expériences faites dans des tubes fins, remplis d'He II, que le flux de chaleur n'est pas proportionnel au gradient de température, et que la conductibilité thermique passe par un maximum à une certaine température, sous une pression donnée [129]. D'après Kapitza, la conductivité thermique dans un volume d'hélium liquide n'est pas anormalement élevée [122]; mais, au contraire, celle des films de transport est tellement élevée qu'il est impossible d'y observer un gradient de température. A ce sujet, Daunt et Mendelssohn ont établi un parallèle saisissant entre la conductibilité thermique des films de He II et la conductibilité électrique des supraconducteurs [123].

§ 80. **Effet thermomécanique.** — Deux récipients contenant de l'hélium II sont maintenus à des températures différentes et reliés par un tube capillaire. La pression hydrostatique dans le récipient chaud demeure supérieure à celle du récipient froid. En maintenant un gradient de température le long d'un tube capillaire, il est donc possible de produire un courant d'hélium contre le gradient de pression. Un tel dispositif a reçu le nom de « fontaine à hélium ».

Le phénomène est appelé effet thermomécanique; c'est un mécanisme nouveau dans lequel de la chaleur est transformée en travail [124].

Par simple application des principes de la thermodynamique, H. London a analysé le phénomène et prévu qu'en forçant mécaniquement He II à traverser un tube capillaire, on provoque un dégagement de chaleur à l'extrémité du tube où entre le liquide et une absorption de chaleur à l'autre extrémité. Ce phénomène a été observé par Daunt et Mendelssohn. London a montré aussi l'étroite analogie entre l'effet thermomécanique et les phénomènes de la thermoélectricité [125].

§ 81. **Théorie de London-Tisza : gaz idéal de Bose-Einstein.** — *a*) F. London [126] ayant développé la théorie du gaz parfait suivant la statistique de Bose-Einstein émit l'hypothèse que He II possédait quelques propriétés de ce gaz.

Dans la statistique de Bose-Einstein, la distribution la plus probable des atomes est donnée par l'équation :

$$N_i = \frac{g_i}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_i} - 1}.$$

g_i est le poids statistique de l'état d'énergie ε_i, $\beta = \frac{1}{k\Theta}$, α est une fonction de Θ déterminée par la condition que $\sum_i N_i = N$, nombre total des atomes.

α est lié au potentiel de Gibbs par la relation $\zeta = - \alpha k \Theta$. Si p est la quantité de mouvement d'un atome de masse m, on pose généralement : $\varepsilon_p = \frac{p^2}{2m}$, $g(p)dp = \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp$ (V volume).

On en déduit une expression de N, qui n'est pas reproduite ici.

Or α et N sont des nombres essentiellement positifs ; ceci entraîne que Θ doit être supérieur à une certaine température (dite de dégénérescence) Θ_0, donnée par la relation :

$$\Theta_0 = \left(\frac{N}{2{,}612\ V}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2\pi MK}.$$

Dans le cas de l'hélium, on trouve $\Theta_0 = 3°13$ K (au lieu de 2,19). Mais le raisonnement précédent a attribué le poids statistique 0 aux atomes dans l'état d'énergie le plus bas : $p = 0$; ces atomes sont dits dégénérés. Si on corrige les résultats précédents en tenant compte de ces atomes dégénérés, on trouve que pour $\Theta < \Theta_0$ le nombre de ces atomes est :

$$N_0 = N\left(1 - \frac{\Theta}{\Theta_0}\right)^{3/2}.$$

On peut alors trouver l'expression de l'énergie interne, d'où on déduit la chaleur spécifique à volume constant c_v : la courbe $c_v(\Theta)$ présente une brisure sans discontinuité à la température Θ_0.

Le gaz idéal de Bose-Einstein possède encore les propriétés suivantes : au-dessous de Θ_0 la pression est :

$$p = A\Theta^{5/2} \qquad (A = \text{constante}) ;$$

cette pression ne dépend que de la température ; la densité du gaz est indépendante de la pression. Tout se passe donc comme si la fraction des atomes dégénérés se « condensait » en un état où elle ne contribue plus à créer la pression (condensation dans l'espace des moments).

b) Tisza [127] a appliqué les résultats précédents à l'explication des propriétés de He II.

La vitesse de translation des atomes dégénérés est nulle : ils ne participent pas à la dissipation de l'impulsion, c'est-à-dire qu'ils n'interviennent pas dans la viscosité. Si He II reste visqueux c'est qu'il renferme encore des atomes excités ; mais leur nombre décroît avec la température, c'est pourquoi le coefficient de viscosité décroît aussi et tend vers zéro au zéro absolu.

Dans un tube capillaire fin, seuls peuvent se mouvoir les atomes dégénérés, alors que, dans un tube large, tous les atomes prennent part au mouvement. En conséquence, à l'une des extrémités du tube capillaire, le courant liquide passe d'un tube étroit dans un tube large ; des atomes dégénérés deviennent excités, ce qui nécessite un apport d'énergie (absorption de chaleur). L'inverse a lieu à l'entrée du tube capillaire.

Les expériences de grimpage s'expliquent de la même façon. Le film de transport serait formé uniquement d'atomes dégénérés. Au départ du récipient supérieur, il doit y avoir transformation d'atomes excités en atomes dégénérés et dégagement de chaleur ; l'élévation de température momentanée qui en résulte diminue la proportion d'atomes dégénérés et le débit du film, jusqu'au moment où les échanges thermiques régularisent la température et le débit. Cet effet a été constaté par Daunt et Mendelssohn.

§ 82. **Théorie des liquides quantiques de Tisza.** — On peut adresser à la théorie précédente le reproche d'expliquer les phénomènes dont l'hélium *liquide* est le siège par les propriétés d'un *gaz*. C'est pour répondre à cette objection que Tisza a édifié une théorie du liquide quantique suivant la statistique de Bose-Einstein [128].

Dans la mécanique statistique classique, l'état le plus stable d'un système de particules à 0° K est l'état cristallin. Pour un liquide quantique c'est au contraire l'état liquide.

L'auteur donne une définition semi-phénoménologique d'un liquide quantique qui lui permet d'établir les propriétés suivantes. Un liquide de Bose-Einstein est un liquide auquel se superpose un « gaz de quanta de translation », qui, en première approximation, peut être considéré

comme parfait. Il existe une température de dégénérescence Θ_0 ; pour $\Theta \leqslant \Theta_0$, on peut écrire, dans le cas particulier de He II :

$$N_{exc.} \backsim N\left(\frac{\Theta}{\Theta_0}\right)^5.$$

L'hydrodynamique classique n'est plus valable pour un tel liquide : il y a en effet superposition d'une « phase excitée » dont les atomes sont en translation et d'une « phase dégénérée » où la translation est gelée. Tout se passe comme si chaque élément de volume correspondait à deux masses ponctuelles de vitesses généralement différentes. Il en résulte un transport d'énergie, lié au mouvement de la phase excitée qui se conduit comme une source de chaleur : c'est l'effet thermomécanique.

Dans un liquide de Bose-Einstein, la rigidité est nulle. La viscosité « dynamique », (liée à l'existence de forces intermoléculaires) est nulle ; mais la translation thermique des atomes excités provoque le transport de l'impulsion : la viscosité « cinétique » n'est donc pas nulle. En bref, la viscosité du liquide de Bose-Einstein n'est pas nulle par suite de l'existence d'atomes excités. En appliquant les formules classiques au cas de He, l'auteur trouve que :

$$\text{pour } \Theta > \Theta_0,\ \eta \backsim \Theta^{1/2}$$
$$\text{pour } \Theta < \Theta_0,\ \eta \backsim \Theta^{11/2}$$

en excellent accord avec les mesures faites au disque oscillant. η s'annule au zéro absolu ; le liquide de Bose-Einstein y est alors superfluide. En fait l'expérience a montré qu'à partir de 0°8 K, l'effet thermomécanique disparaît, la conductibilité thermique redevient normale et le liquide se conduit déjà comme un liquide homogène superfluide.

La théorie des liquides quantiques ne permet pas encore de discuter quantitativement les phénomènes d'écoulement et l'effet thermomécanique, mais elle en donne une explication qualitative.

Quand un liquide visqueux s'écoule le long d'une paroi solide, il y a une mince couche laminaire, la vitesse étant nulle au contact de la paroi. Dans un liquide superfluide, il n'y a pas de couche de Prandlt et dans un tube, la vitesse d'écoulement est plus grande sur la paroi qu'au centre.

Dans un tube capillaire, vers la paroi, la vitesse de la phase excitée est négligeable, celle de la phase dégénérée considérable ; l'effet thermomécanique se manifeste par un courant résultant dans la direction des températures croissantes le long de la paroi. En particulier, un tube suffisamment fin, dont le diamètre est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur du film de transport, permettra seulement l'écoulement de la phase dégénérée : c'est un capillaire semi-perméable. C'est pour-

quoi, suivant les conditions de l'expérience (longueur et diamètre du tube, température, différence de pression) on a trouvé une grande variété de lois reliant la vitesse d'écoulement et la différence de pression [130] (1).

CHAPITRE V

Transformations du second ordre.

Ce chapitre est consacré aux transformations du deuxième ordre « ordinaires », c'est-à-dire à celles qui n'accompagnent ni une transformation magnétique, ni le passage de l'état métallique ordinaire à l'état supraconducteur, ni le passage par le point de Curie d'un seignetto-électrique. On verra que ces transformations sont en général du type λ, c'est-à-dire que la température de transition marque la discontinuité de la chaleur spécifique, mais que l'anomalie de chaleur spécifique s'étend au-dessous et au-dessus de cette température.

Les corps qui présentent de telles transformations sont très variés et il ne semble pas possible actuellement de prévoir la possibilité d'une transformation du deuxième ordre d'après la constitution chimique. Aussi la classification et l'ordre adoptés pour l'exposé sont-ils tout à fait arbitraires.

Dans quelques cas particuliers, on a pensé qu'il était intéressant d'indiquer le mécanisme qui a été proposé pour expliquer ces transformations.

A) Substances minérales

§ 83. **Nitrate de sodium. NO_3Na.** — Les nitrates anhydres alcalins sont orthorhombiques à la température ordinaire ; ils ne deviennent rhomboédriques qu'à température plus élevée. Il y a toutefois deux exceptions : le nitrate de lithium et le nitrate de sodium sont rhomboédriques à la température ordinaire.

Le nitrate de sodium a pour forme habituelle un rhomboèdre de 73°30′ avec clivage *p*. Il fond à 308° C. Il montre vers 275° C une transformation du deuxième ordre, étudiée avec soin par Kracek.

1° *Dilatométrie*. — Elle a été réalisée dans le mercure. La figure 37, *a*, indique les variations avec la température du volume occupé par une masse constante de ce sel. On voit que la courbe volume-température présente un point anguleux à 275°5 C, auquel correspond

(1) Un ouvrage de Keesom [131] expose l'ensemble des connaissances actuelles sur l'hélium.

une diminution brusque du coefficient de dilatation cubique dont les variations avec la température sont reproduites sur la figure 37 *b*. Le phénomène est bien reproductible et dépourvu d'hystérèse [16].

2° *Chaleur spécifique*. — Elle ne semble pas avoir été mesurée aux différentes températures, mais une forte anomalie aux environs de

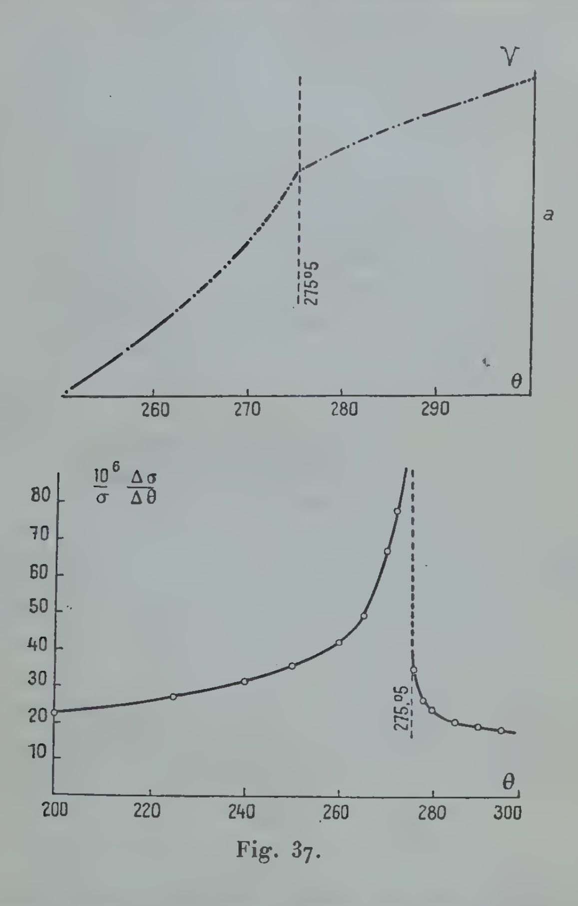


Fig. 37.

275° C a été mise en évidence par Kracek utilisant la méthode d'analyse thermique différentielle dite « du bloc de cuivre à 1 trou » (fig. 21) [16].

3° *Interprétation de la transition*. — L'étude de la structure aux rayons X à différentes températures a permis d'entrevoir le mécanisme de la transformation du cristal au voisinage de 275° C [58].

Les diagrammes de poudre (méthode de Debye-Scherrer) ont montré qu'à 25° C le réseau du sel est ditrigonal scalènoédral ; chaque maille

renferme deux molécules ; les constantes du réseau sont $a = 6{,}32$ Å, $\widehat{\alpha} = 47°12'$. Les coordonnées des atomes sont d'après Wyckoff :

$$
\begin{array}{llll}
\text{Na :} & \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; & & \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}. \\
\text{N :} & 0, \ 0, \ 0; & & \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}. \\
\text{O :} & \left\{ \begin{array}{lll} u & \bar{u} & 0 \\ \bar{u} & 0 & u; \\ 0 & \bar{u} & u \end{array} \right. & & \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} + u, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u \\ \frac{1}{2}, \frac{1}{2} - u, \frac{1}{2} + u \end{array} \right.
\end{array}
$$

avec $u = \frac{1}{4}$ dans certaines limites.

Quand on élève la température, la structure précédente se conserve à de petites variations près, correspondant à la dilatation d'un corps ordinaire ; on n'observe pas de variations sensibles dans l'intensité des rayons X diffractés.

Mais, à partir de 215° C environ, a et $\widehat{\alpha}$ commencent à varier davantage, mettant en évidence une augmentation notable du coefficient de dilatation. Simultanément, on observe des changements considérables dans l'intensité des rayons X diffractés correspondant à certains plans réticulaires. A 250° C, seul le plan 1, 2, 0 persiste et à 280° C il n'y a plus aucune trace de diffraction due aux atomes d'oxygène seuls. Ceci indique qu'au-dessus de 275° C, les atomes d'oxygène diffractent les rayons X comme s'ils étaient sur les axes trigonaux ; ce qui est en harmonie avec l'hypothèse qu'au-dessus de 275° C, l'ion NO_3 tourne.

§ 84. **Nitrite de sodium. NO_2Na.** — Ce sel cristallise dans le système orthorhombique à la température ordinaire. Ziegler [132] a trouvé un réseau centré, du groupe 1 mm. et a donné pour paramètres :

$$a = 3{,}55, \qquad b = 5{,}56, \qquad c = 5{,}37 \text{ Å}.$$

1. *Dilatation.* — Strijk et Mc Gillavry ont mesuré aux rayons X les variations des paramètres de ce cristal avec la température. Vers 158° C, le taux de variation de ces paramètres présente une brusque variation (fig. 38). Le volume spécifique reste donc continu, mais le coefficient de dilatation subit une discontinuité [45].

2. *Chaleur spécifique.* — Elle ne semble pas avoir été mesurée, mais l'analyse thermique différentielle par la méthode du bloc de cuivre montre l'existence vers 160° C d'une forte anomalie (fig. 39) (observation personnelle).

3. *Piézoélectricité.* — La nature de la transformation a été suggérée

aux auteurs par l'étude de la piézoélectricité des cristaux. L'effet piézoélectrique est notable à la température ordinaire et il conserve à peu près la même valeur quand la température croît. Mais, à partir de

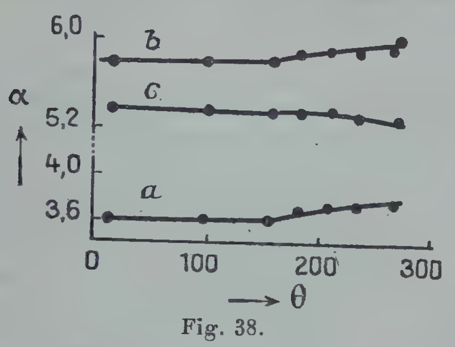


Fig. 38.

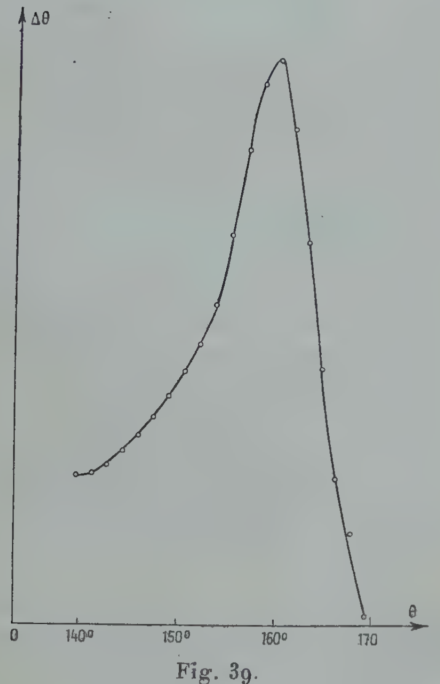


Fig. 39.

160° C, l'effet commence à décroître rapidement et disparaît complètement à 166° C. Par refroidissement, il réapparaît à 161° C.

Donc, à haute température, tout se passe comme si le cristal possédait un centre de symétrie.

L'analyse de Fourier a suggéré aux auteurs la possibilité d'existence, au delà de 160°, de deux couples symétriques des positions des atomes dans la structure moyenne ou, si l'on veut, de deux variétés se transformant continuellement l'une dans l'autre de façon qu'en moyenne il y en ait autant de chaque type.

§ 85. **Métaux**. — 1. *Manganèse*. — Le manganèse α montre vers 95° K une anomalie de chaleur spécifique avec légère discontinuité [133].
Il existe à 630° K une autre anomalie de chaleur spécifique (voir § 104).

2. *Germanium*. — Ce métal a un réseau du type diamant. Vers 75° K, il présente une anomalie de chaleur spécifique avec une discontinuité $\Delta C = 1$ cal. × g./g. × degré [134]. Les diagrammes de rayons X ne montrent pas de modifications notables à cette température [135].

3. *Tungstène*. — L'allongement relatif $\frac{l_t - l_0}{l_0}$ de ce métal est une fonction croissante de la température ; la variation est linéaire entre la température ordinaire et 630° C et le coefficient moyen de dilatation est $4,4 . 10^{-6}$; entre 630° et 1 340°, la variation est encore linéaire, mais avec un coefficient de dilatation linéaire moyen de $5,1 . 10^{-6}$. Au delà, le coefficient de dilatation linéaire prend une valeur encore plus élevée : $6,2 . 10^{-6}$ [20].

Il y aurait donc à 630° C et 1 340° C des transformations d'ordre supérieur. Il ne semble pas que la mesure des chaleurs spécifiques les ait mises en évidence.

§ 86. **Hydracides halogénés**. — L'acide chlorhydrique cristallisé ClH montre, à 98° K, une transformation polymorphique avec chaleur latente. A basse température, le réseau est rhombique à faces centrées ; au-dessus de 98° K, il est cubique à faces centrées.

Les acides bromhydrique et iodhydrique cristallisés montrent, au contraire, des transformations du deuxième ordre.

1. *BrH*. — La mesure de la chaleur spécifique du solide a mis en évidence trois points de transition du deuxième ordre, à 90°, 113°, 116° K [136] [137] [138].

La transition de 113° K s'accompagne d'une hystérèse thermique notable.

La constante diélectrique a été mesurée dans la région de transition. Les effets de dispersion et d'absorption sont très marqués, et il y a une hystérèse thermique manifeste [139] [85].

A basse température et à haute température, les cristaux de BrH ont un réseau orthorhombique à faces centrées. Ils seraient cubiques dans un étroit domaine de températures, vers 115° K [140].

2. *IH*. — Les mesures de chaleur spécifique ont révélé deux points

de transition du deuxième ordre à 70° et 122° K. La seconde transformation s'accompagne d'hystérèse thermique [136] [137].

On connaît moins bien la constante diélectrique aux différentes températures.

A toutes températures, les cristaux semblent quadratiques à faces centrées.

§ 87. **Composés binaires.** — 1. *Phosphure d'hydrogène.* PH_3. — En plus de transformations polymorphiques à 30°3 et 88°5 K, les cristaux de PH_3 présentent des anomalies de chaleur spécifique avec maximum très aigu à 35° et 50° K, correspondant peut-être à des transformations du deuxième ordre [141].

2. *Bioxyde de manganèse.* MnO_2. — A 92°12 ± 0°05 K, la chaleur spécifique de cet oxyde passe par un maximum aigu de 11,41 cal. × mol./g. × degré. Après une chute rapide, la chaleur spécifique continue à décroître lentement jusqu'à un minimum de 5,178 cal. × mol./g. × degré, vers 100°4 K [142] (1).

§ 88. **Sels.** — 1. *Silicate ferreux.* SiO_4Fe_2. — A 65°5 K, la chaleur spécifique de ce sel passe par un maximum aigu : 17,9 cal. × g./g. × degré, puis elle tombe à 9,6 cal. × g./g. × degré [143].

2. *Sulfate de cuivre pentahydraté.* SO_4Cu, $5H_2O$. — L'analyse thermique différentielle de ces cristaux a suggéré l'existence d'anomalies de chaleur spécifique vers 29°, 35°, 53°7 C, mais la chaleur spécifique ne semble pas avoir été mesurée dans cette région de températures.

La dilatométrie de ce sel a confirmé l'existence de points de transition à 28°9, 34°8, 53°7 C. Le volume spécifique des cristaux varie d'une façon continue, mais le coefficient de dilatation subit à ces températures des diminutions brusques [29].

3. *Iodure de cobaltihexammine.* $C_0(NH_3)_6I_3$. — Ce complexe présente une anomalie de chaleur spécifique dans la région 270°-290° K, avec maximum aigu à 277° K.

Le chlorure de cobaltihexammine et l'iodure de cobaltohexammine ne montrent pas de telles anomalies [146].

4. *Nitrate de nickel hexammine.* $(NO_3)_2Ni(NH_3)_6$. — L'analyse thermique a indiqué une anomalie de chaleur spécifique vers — 28° C [147].

(1) La chaleur spécifique du sesquioxyde de vanadium possède d'après Anderson [144] une très forte anomalie à — 104°2 ; mais les mesures récentes de M. Foëx [145] ont montré qu'à cette température, le volume de l'oxyde subit une contraction de 2 o/oo ; la conductivité subit aussi une discontinuité. Il s'agit ici d'une transformation du premier ordre, s'accompagnant d'une chaleur latente.

La mesure de la chaleur spécifique a précisé que celle-ci possédait un maximum à — 30° [148].

Le chlorure de nickel hexammine ne présente pas d'anomalies entre — 180° et 20°.

B) Substances organiques

§ 89. **Méthane CH_4.** — Ce corps, non polaire, fond à 90°5 K sous la pression atmosphérique. Au-dessous de cette température, il cristallise dans le système cubique. L'étude de la structure aux rayons X a précisé que la maille est un cube à faces centrées : $a = 6{,}35$ Å. Deux groupes spatiaux sont possibles : T et T_d [149].

Le méthane solide présente, vers 20° K, un point de transformation du deuxième ordre qui a été bien étudié.

a) *Dilatométrie.* — Heuse [23] a mesuré les variations, avec la tem-

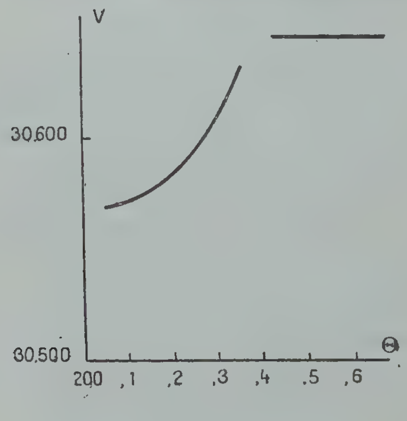


Fig. 40.

pérature, du volume moléculaire par dilatométrie des cristaux dans l'hydrogène liquide (fig. 40). On remarquera que l'auteur ne trace pas la courbe dans la région où doit exister un point anguleux. Dans cette région, la valeur maximum du coefficient de dilatation cubique est de l'ordre de $650 . 10^{-5}$. Sa diminution brusque à la température de transition est 0,762 cm³ pour le volume moléculaire et par degré.

b) *Chaleur spécifique.* — L'anomalie de chaleur spécifique a été mesurée d'une part par Clusius et Perlick [150], qui ont fixé son maximum à 20°4 K, d'autre part par Eucken et ses collaborateurs [151] qui ont indiqué 19°6 K, comme température de transition Θ_λ.

D'après ces expériences, la chaleur spécifique présente à Θ_λ un maxi-

mum aigu suivi d'une chute verticale, la chaleur moléculaire passant de 81 à 13 cal. × mol./g. × degré, soit une discontinuité de 68 cal. × mol./g. × degré.

c) *Courbe* λ. — Clusius et Perlick ont pu déterminer comment la température de transition varie avec la pression. La courbe Λ est représentée par l'équation :

$$\Theta_\lambda = 20{,}39 + 5{,}34 \times 10^{-3}\,p - 2{,}02 \times 10^{-6}\,p^2$$

où p est la pression en kilogrammes par centimètre carré.

Or, on a (équation 18) :

$$\frac{d\Theta_\lambda}{dp} = \frac{\Theta v \Delta \alpha}{\Delta C}$$

(v = volume moléculaire, C = chaleur moléculaire).

Le premier membre vaut $0{,}544 \times 10^{-8}$ dans le système c. g. s. ; le second : $0{,}546 \times 10^{-8}$. L'équation d'Ehrenfest se trouve donc vérifiée à 1/200 près.

d) *Conductibilité thermique.* — Gerritsen et Van der Star [78] ont mesuré le coefficient de conductibilité thermique du méthane cristallisé de part et d'autre de la température Θ_λ. Il existe à cette température une brusque discontinuité, la conductibilité spécifique passant de $0{,}8 \cdot 10^{-3}$ watt/cm./degré à 19°5 K à une valeur d'au moins $12 \cdot 10^{-3}$ watt/cm./degré à 20°4 K.

e) *Etude de la structure aux rayons X.* — La plus récente est due à Schallamach [60]. Au-dessus et au-dessous du point λ, le réseau est cubique à faces centrées. Au voisinage de Θ_λ, en plus des raies correspondant à la structure précédente, on observe des raies nouvelles indiquant des distances réticulaires différentes de celles qui correspondent au cube à faces centrées précédent. Elles peuvent être très intenses, mais elles apparaissent, peut-être avec un certain retard, dans un domaine de températures très restreint. L'explication de leur apparition est incertaine.

f) *Interprétation des phénomènes.* — La plupart des auteurs admettent la théorie de Pauling-Fowler.

Au-dessus de Θ_λ, les molécules de CH_4 tournent librement dans le réseau ; au-dessous de Θ_λ, la rotation est gênée d'une façon d'autant plus sensible que la température est plus basse.

Pour donner un appui expérimental à cette théorie, Eucken et Veith [151] ont étudié la chaleur spécifique du méthane solide en fonction de la température. La chaleur moléculaire est la somme de la chaleur de vibration du réseau C_{vi} et de la chaleur de rotation C_r des molécules dans le réseau. Les auteurs calculent C_{vi} par les méthodes ordinaires (fonction de Debye), en prenant comme température de Debye = 140. Ils obtiennent C_r par différence. Ils constatent qu'effective-

ment, au-dessus de Θ_λ, C_r a une valeur constante, très voisine de $\frac{3}{2}$ R, correspondant à une rotation libre. Au-dessous de Θ_λ, C_r diminue en même temps que Θ.

Dans le même but, les mêmes physiciens ont étudié la chaleur spécifique des cristaux mixtes de méthane et de Krypton (dont le réseau est aussi un cube à faces centrées), espérant de cette façon mettre en évidence une variation dans le couplage des molécules de méthane.

Les mesures, effectuées entre 12° et 80° K, ont montré que le maximum de C_p, très aigu pour le méthane pur à 20° K, se déplace vers les basses températures et s'atténue quand la richesse des cristaux mixtes en krypton diminue : pour 32,2 o/o de krypton, ce maximum a disparu.

Le calcul de C_r, pour les cristaux mixtes, montre que, pour tous les mélanges, au-dessus de 30° K, il y a rotation libre. Pour les cristaux, dont la teneur en krypton est comprise entre 30 et 50 o/o, la diminution simultanée de C_r et de Θ est parfaitement régulière. Mais, pour les cristaux riches en krypton, les phénomènes sont plus complexes et difficiles à interpréter dans la théorie de Pauling.

D'autres auteurs préfèrent d'ailleurs renoncer à la rotation libre des molécules CH_4. Ruheman [152] admet la rotation des 4H autour de C ; dans ce cas, le groupe spatial serait O et non T. Schallamach indique aussi que son étude aux rayons X ne semble pas favorable à la rotation moléculaire.

§ 90. **Monodeutérométhane CDH_3 et tétradeutérométhane CD_4.** — Ces corps présentent chacun deux transformations du deuxième ordre, indiquées par des anomalies de la chaleur spécifique, à très basses températures :

CH_3D	CD_4	
15°5 K	21°4 K	Clusius [153]
22°6	26°3	
»	21°9	Eucken [154]
»	26°95	

Les mélanges de CH_4 et CD_4 montrent des propriétés remarquables. Ils possèdent deux points λ, mais, alors que le second (à température plus élevée) varie linéairement avec la richesse en CH_4, suivant la loi des mélanges entre 26° et 20° K, le premier suit une loi plus compliquée, Θ_λ diminuant très rapidement quand la richesse en méthane croît.

L'explication de ces phénomènes est très incertaine.

Remarque. — On a recherché si une transformation analogue à celle que présente le méthane se retrouve chez le monosilane SiH_4.

Clusius [155] a mesuré sa chaleur spécifique depuis 11°35 K. Peu

avant 63°45 K, celle-ci croît rapidement puis subit une diminution brusque. Mais, à 63°45 K, elle devient infinie et une chaleur latente de 147 cal. par molécule se manifeste. Au lieu d'une transformation du deuxième ordre, le monosilane est donc le siège d'une transformation polymorphique annoncée, qui s'accompagne d'ailleurs d'une variation notable de la biréfringence.

§ 91. **Méthanol CH_3OH**. — Il s'agit ici d'un corps à dipôle permanent. La dilatométrie n'en a pas été faite : la chaleur spécifique et la constante diélectrique seulement ont été étudiées.

a) *Chaleur spécifique*. — L'anomalie a le même aspect que pour le méthane. Elle a lieu à 161°1 K (Parks [156]) ou 157°4 K (Kelley [157]).

La valeur maximum de la chaleur moléculaire serait 283 cal. par mol./g. × degré et la chute de 154 cal. × mol./g. × degré (Kelley).

1. *Constante diélectrique*. — La constante diélectrique ε' subit une brusque augmentation à la température de transition et une autre augmentation à la température de fusion (171°1 K). Il y a dispersion notable, mais pour les hautes fréquences, la courbe est tout à fait nette. Une hystérèse notable se manifeste ; par températures décroissantes, la transformation semble beaucoup plus diffuse.

La conductance apparente ε'' montre, à la température Θ_λ, un maximum surtout sensible pour les basses fréquences [158].

c) L'interprétation proposée pour expliquer les phénomènes est la suivante : au-dessous de la température de fusion, les dipôles sont encore libres de s'orienter dans le réseau, mais cette liberté s'atténue à mesure que la température décroît. Cette liberté disparaît complètement au point λ. Le méthanol est, en effet, le seul alcool qui présente un point λ ; on ne peut donc attribuer cette liberté de rotation au radical OH, mais à la molécule entière.

§ 92. **Tétraméthylméthane $C-(CH_3)_4$**. — Il est probable que ce carbure possède une transformation du deuxième ordre à 140° K où la chaleur moléculaire atteint un maximum de 28 cal. × mol./g. × degré, suivi d'une chute de 4 cal. × mol./g. × degré [159].

§ 93. **Diméthylacétylène $CH^3-C\equiv C-CH_3$**. — Ce carbure possède une anomalie de chaleur spécifique à 154° K [160].

§ 94. **Dichlorure d'éthylène $C_2H_4C_2$**. — A l'étude solide, ce corps présente une transformation du deuxième ordre, avec maximum aigu de la chaleur spécifique, à 177° K.

Le bromure d'éthylène $C_2H_4Br_2$ montre, au contraire, une transformation polymorphique du premier ordre à 249°5 K [161].

§ 95. **l-Sorbose $C_6H_{12}O_6$.** — A 200° K, la chaleur moléculaire passe par un maximum aigu de 125 cal. × mol./g. × degré, suivi d'une chute de 69 cal. × mol./g. × degré.

L'*α-d*-galactose ne présente pas de transition analogue [162].

§ 96. **Acétate basique de glucinium $(CH_3COO)_6OBe_4$.** — Ce complexe cristallise dans le système cubique ($a = 15{,}7$ Å) ; le réseau est du type diamant et la maille renferme huit molécules [163].

L'atome d'oxygène est au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par les quatre atomes de Be. Les six radicaux CH_3COO sont associés aux six arêtes du tétraèdre. L'ensemble possède à la température ordinaire quatre axes ternaires.

L'étude aux rayons X montre, entre 30° et 40° C, une modification progressive du cristal, consistant en l'apparition de plans de symétrie parallèles à la face 110 ; le cristal devient alors holoèdre. La transformation est parfaitement réversible.

La transformation serait la suivante : à température ordinaire, le plan du radical CH_3COO ne coïncide pas avec le plan 110. Mais à partir de 25°-30° C, les deux atomes d'oxygène regagnent ce plan, les paramètres des 2O passant des valeurs 0,17-0,6-0,4 aux valeurs 0,17, 0,5, 0,5 ; les autres paramètres restent inchangés [164] [165].

Il est probable que cette transformation est du deuxième ordre, mais il semble que ni la dilatométrie, ni la mesure de la chaleur spécifique n'aient été réalisées jusqu'à présent (1).

§ 97. **Paraffines.** — Les carbures saturés, dont le nombre d'atomes de carbone est supérieur à 10, montrent de nombreuses transformations polymorphiques à l'état solide [166].

Mais, à côté de ces transformations du premier ordre, les paraffines montrent aussi des transformations du deuxième ordre [167].

L'une des mieux étudiées est celle que présente le pentadécane normal : $C_{15}H_{32}$ à — 3°8 (quelques degrés avant la fusion : 8°5 C) [168].

Un carbure éthylénique à masse moléculaire élevée, le cétène : $CH_3 - (CH_2)_{13} - CH = CH_2$ possède aussi à — 19° une anomalie de chaleur spécifique [168].

§ 98. **Hauts polymères.** — Les corps purs à masse moléculaire élevée nous conduisent naturellement à l'examen des hauts polymères, qu'on considère comme un mélange d'un très grand nombre de corps purs homologues de masses moléculaires voisines (et élevées).

L'action d'une température croissante permet de classer les hauts

(1) L'analyse thermique différentielle montre à 41° C une forte anomalie de chaleur spécifique (observation de l'auteur).

polymères en deux groupes : les *thermodurcissables*, qui subissent une transformation irréversible, sans doute une polymérisation supplémentaire et durcissent au lieu de fondre et les *thermoplastiques* qui montrent une « fusion », indéfiniment réversible.

Cette « fusion » des thermoplastiques présente des caractères très particuliers tout à fait différents de ceux qu'offre la fusion des corps purs. Exposons en quoi consistent les phénomènes dans le cas du *polythène* (éthylène polymérisé) qui a été consciencieusement étudié.

a) *Volume spécifique*. — Le volume spécifique σ du polythène croît à partir de la température ordinaire, d'abord régulièrement puis de plus en plus vite jusqu'à 118° C. A cette température, il n'y a pas de discontinuité, mais σ se met à croître beaucoup plus lentement. A 118°, la substance est devenue franchement liquide. Il en résulte que la courbe de variation du coefficient de dilatation cubique montre une croissance exceptionnelle suivie d'une chute brusque à 118°.

b) *Chaleur spécifique*. — Elle présente un maximum aigu à 118°, puis elle tombe à une valeur faible. Il n'y a pas trace de chaleur latente [32] [169].

c) *Mécanisme*. — Ubbelohde [170] a apporté de précieuses informations sur le mécanisme de cette « fusion ».

A la température ordinaire et jusque vers 70°, le polythène comporterait un pourcentage de 55 o/o de microcristaux, le reste étant amorphe. Quand la température croît, le pourcentage diminuerait pour s'annuler à la température de « fusion ».

d) *Généralisation*. — Un grand nombre de thermoplastiques présentent à la « fusion » des phénomènes tout à fait comparables à ceux qui viennent être décrits. Citons :

le polystyrolène : $\theta_f = 82°$ [34] [33] [171] ;

le méthylmétacrylate : $\theta_f = 71°$;

le nitrate de cellulose : $\theta_f = 70°$ et l'acéto-chlorure de polyvinyle : θ_f : 130° [33].

La plupart des auteurs concluent que la « fusion » des thermoplastiques est une transformation du deuxième ordre. Or, ils négligent pour la plupart un facteur important : le *temps*. Les plastiques sont généralement le siège de phénomènes de vieillissement ; il en résulte que les différentes grandeurs : volume spécifique, chaleur spécifique, température de « fusion », etc..., ont des valeurs différentes suivant l'ordre de grandeur de l'échelle de temps employé dans les expériences. Alfrey, Goldfinger et Mark [172] ont, à ce point de vue, examiné la « fusion » du polystyrolène. C'est pourquoi ils parlent de « point de transition *apparent* du deuxième ordre ».

§ 99. **Passage de l'état liquide à l'état vitreux et phénomène inverse.** — Les phénomènes qui accompagnent le passage de l'état liquide à l'état vitreux ou inversement la « fusion » des verres possèdent des

caractères voisins de ceux qui viennent d'être résumés pour les hauts polymères thermoplastiques.

Prenons l'exemple de la *glycérine* qui a été l'objet d'un grand nombre de recherches. A basse température, la glycérine « surfondue » a une chaleur spécifique faible. Un peu avant 190° K, la chaleur spécifique croît rapidement, passe par un maximum à 191° K et reste ensuite un peu plus faible [173].

Guillien a fait remarquer [174] que sa viscosité η est bien représentée, à différentes températures, par la formule de G. Juge-Boirard [175] :

$$\log \eta = A \log (\Theta - C),$$

η devient infiniment grand pour $\Theta = C$; C représente donc la température de « vitrification » ou de « fusion » à partir de l'état vitreux. Or, on trouve C = 190°9 K.

Guillien a mesuré la constante diélectrique ε' et l'absorption électrique ε'' de la glycérine à diverses températures et pour différentes fréquences. Quand la fréquence tend vers zéro, la température du maximum de ε'' tend aussi vers 191° K.

En définitive la vitrification de la glycérine ou la « fusion » de la glycérine surfondue semble aussi une transformation du deuxième ordre dont le mécanisme serait le suivant : à basse température, les dipôles sont bloqués : la chaleur spécifique est faible et la constante diélectrique a une valeur voisine du carré de l'indice de réfraction. Au voisinage de 191° K, les molécules cessent d'être « gelées » ; la chaleur spécifique augmente rapidement et, les dipôles pouvant s'orienter, la constante diélectrique prend une valeur plus élevée [174].

Des résultats analogues aux précédents ont été obtenus pour de très nombreux corps, susceptibles de prendre l'état vitreux, soit organiques : glucose, phénolphtaléine, bromure d'isobutyle, etc., soit minéraux : soufre, sélénium, anhydride arsénieux, anhydride borique, acide métaphosphorique, divers types de verres, etc...

Ne pouvant détailler les résultats obtenus pour chacun d'eux, je renvoie le lecteur aux exposés de E. Rencker [176] où il trouvera une bibliographie.

CHAPITRE VI

Transformations liées à des phénomènes magnétiques.

§ 100. **Caractères généraux du ferromagnétisme.** — *a*) Du point de vue *expérimental*, on peut caractériser les corps purs ferromagnétiques de la façon suivante.

Supposons d'abord la *température constante*. La courbe de première aimantation a une forme bien connue : elle indique que la suscepti-

bilité $K = \frac{\mathfrak{J}}{H}$ est fonction de H et passe par un maximum élevé pour un champ de l'ordre du gauss et que, pour des champs élevés, l'intensité d'aimantation atteint la saturation, $\mathfrak{J}_m$, qui vaut plusieurs centaines ou plusieurs milliers d'unités e. m. et caractérise la substance.

Après la première aimantation, on peut faire décrire au corps étudié un cycle d'aimantation, et l'hystérèse magnétique entraîne l'existence d'une aimantation rémanente et d'un champ coercitif.

b) Du point de vue *structural*, un ferromagnétique est formé de la superposition de domaines élémentaires où l'aimantation spontanée est égale à l'aimantation de saturation à la température envisagée, mais, en l'absence de champ extérieur, la direction de l'aimantation spontanée varie d'une façon quelconque quand on passe d'un domaine au suivant. Le rôle du champ extérieur est d'orienter les aimantations des différents domaines.

L'aimantation spontanée, attribuée par Weiss à l'action d'un champ moléculaire, est responsable du *phénomène magnéto-calorique* qui consiste en une élévation de température $\Delta\theta$ pendant l'aimantation adiabatique. On peut déduire l'aimantation spontanée de la valeur mesurée de $\Delta\theta$.

c) *Supposons maintenant la température croissante.* — Les courbes de première aimantation se déforment de telle sorte :

1° que le maximum de K se produit pour des champs de plus en plus faibles ;

2° que l'aimantation à saturation $\mathfrak{J}_m$ prend des valeurs de plus en plus faibles ;

3° que l'aimantation à saturation est atteinte pratiquement pour des champs de plus en plus faibles.

Il existe une température, θ_f, correspondant au *point de Curie*, pour laquelle l'aimantation disparaît et qui peut être déterminée soit à partir de la famille de courbes précédentes, soit à partir du phénomène magnétocalorique qui disparaît au-dessus de θ_f.

A une température franchement supérieure à θ_f, le corps, devenu paramagnétique, obéit généralement à la loi de Curie-Weiss :

$$C = \varkappa[\Theta - \Theta_p]. \qquad (\varkappa = \text{coefficient d'aimantation})$$

C est la constante de Curie, caractérisant le corps pur ; Θ_p est le point de Curie paramagnétique.

Cette relation s'écrit encore :

$$\frac{1}{\varkappa} = \frac{1}{C}[\Theta - \Theta_p].$$

La transformation que le corps subit au point de Curie ferromagnétique peut être du premier ordre ou du deuxième ordre. Nous allons donner des exemples correspondant à ces deux cas.

§ 101. **Transformations du premier ordre.** — *a*) Premier exemple : le *cobalt.* — Considérons un échantillon massif où les microcristaux sont orientés en tous les sens. A température ordinaire, ces cristaux appartiennent à la variété Coα : le réseau est hexagonal compact.

Vers $\theta = 490°$, le cobalt hexagonal devient cubique, à faces centrées : c'est la variété Coβ. Il s'agit d'une transformation polymorphique avec chaleur latente et discontinuité de volume spécifique.

Coβ est ferromagnétique.

A $\Theta_f = 1\,392 \pm 5°$ K, le ferromagnétisme disparaît. Au-dessus de cette température, le cobalt, paramagnétique, obéit à la loi de Curie-Weiss, la constante de Curie étant 1,23 par atome-gramme et la température de Curie paramagnétique : $\Theta_p = 1\,429 \pm 5$ [177].

Cette transformation semble être du premier ordre. Il n'y a sans doute pas changement du système cristallin, mais le côté de la maille cubique passe brusquement, au point de Curie ferromagnétique, de la valeur 3,62 Å à 3,645 Å, ce qui entraîne une variation brusque relative de volume spécifique : $\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = 0{,}018$. Les mesures de la résistance électrique confirment l'existence des deux transformations polymorphiques à 490° C et 1 100° C [178].

b) Deuxième exemple : *MnAs.* — A la température ordinaire, les cristaux sont hexagonaux avec $\frac{c}{a} = 1{,}534$ et le corps est ferromagnétique. Le ferromagnétisme disparaît quand on chauffe le corps à 45° C. A cette température, il y a transformation polymorphique ; les cristaux restent hexagonaux mais $\frac{c}{a}$ prend la valeur 1,555. La chaleur de transformation n'a pas été mesurée, mais $\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = -0{,}025$ [179] [29].

Par refroidissement, les transformations inverses ont lieu à 34° C.

c) Il est probable que *MnBi* possède des propriétés analogues : le point de Curie serait à 360° C par températures croissantes et à 340° C par températures décroissantes [179].

d) *Pyrrhotine.* Fe_nS_{n+1}, n variant de 5 à 16. — Les cristaux orthorhombiques se présentent généralement sous forme de mâcles réunissant trois individus à 120° l'un de l'autre.

Ferromagnétiques à la température ordinaire, ils deviennent paramagnétiques au-dessus de 320° C. Le paramagnétisme est alors fonction de la température et suit sans doute une loi de Curie-Weiss, mais la température de Curie Θ_p est mal déterminée, car à une température légèrement plus élevée, le paramagnétisme devient indépendant de la température. Les mesures de dilatation faites sur des agrégats de cristaux ont conduit Chevenard [184] à penser qu'on se trouve en présence d'une transformation polymorphique (augmentation brusque de volume par températures croissantes). Les mesures de chaleur spécifique sont actuellement insuffisantes pour décider.

§ 102. **Transformations du deuxième ordre.** — a) *Nickel.* — La variété réellement stable à la température ordinaire semble être le nickel hexagonal compact ($a = 2,65$ Å, $c = 4,32$ Å) qu'on obtient à partir du nickel ordinaire par plusieurs jours de recuit à 170° C ; il n'est pas ferromagnétique.

Il se transforme en nickel ordinaire, dont le réseau est un cube à faces centrées ($a = 3,55$ Å) vers 250° C, avec absorption de chaleur et diminution de volume. Ce nickel cubique est ferromagnétique ; c'est lui que livre l'industrie. En réalité, il est à l'état métastable aux basses températures jusqu'à 250° C [180]. On a signalé une autre transformation polymorphique à 345° C, qui ne semble pas avoir été retrouvée [221].

A 357°9 C, le ferromagnétisme du nickel cubique disparaît.

La chaleur spécifique passe par un maximum aigu à 357°5 ± 1 C et subit une chute brusque $\Delta C = 2$ cal. × at.-g./g. × degré. Pour une température plus élevée, la chaleur spécifique continue à décroître plus lentement jusqu'au delà de 400° C ; elle croît ensuite [181].

Cette discontinuité et cette décroissance ont été interprétées par Néel [182].

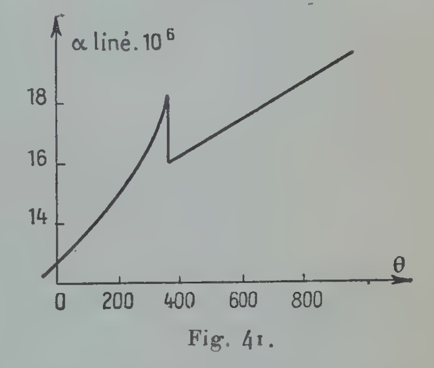


Fig. 41.

L'anomalie de dilatation a été mise nettement en évidence par Chevenard [37]. Elle a été étudiée avec soin par Williams [223] et Owen et Yates [46]. La figure 41 résume les résultats : on y voit que $\Delta\alpha$ est négatif. Les phénomènes ont été interprétés par Néel dans sa théorie du ferromagnétisme [224].

La formule d'Ehrenfest :

$$\frac{dp}{d\theta} = \frac{1}{\theta\sigma}\frac{\Delta C}{\Delta\alpha}$$

indique que $\frac{dp}{d\theta}$ est positif, puisque ΔC et $\Delta\alpha$ sont négatifs.

Ce résultat est en accord avec les expériences de Ray-Chandhuri [222] qui a montré qu'un fil de nickel chauffé et subissant des efforts de traction voit son point de Curie baisser quand la force de traction augmente.

On a signalé précédemment qu'au point de Curie du nickel, il y a encore anomalie de la résistance électrique, du pouvoir thermoélectrique, des modules d'élasticité et de la conductibilité thermique.

b) *Fer.* — Aux basses températures, le fer cristallise en cubes centrées (fer α) ; il est ferromagnétique.

Le point de Curie est à 755° C. La chaleur spécifique du fer présente

à cette température un maximum aigu de 0,28 cal. × g./g. × degré suivi d'une chute verticale de 0,08 cal. × g./g. × degré environ.

Le coefficient de dilatation montre aussi des anomalies représentées par la figure 42. On y remarque que $\Delta\alpha$ est positif.

Au-dessus de 755° C, le fer devient paramagnétique. On l'appelle parfois Feβ ; c'est une expression à éviter puisqu'il s'agit de la même variété polymorphique qu'avant le point de Curie.

A 903° C, le Feα devient Feγ qui a un réseau cubique à faces centrées. La chaleur latente de transformation est L = 3,91 cal./g. A cette température, la chaleur spécifique devient infinie. Puis la chaleur spécifique décroît et présente à 908° C une pointe secondaire peu accentuée.

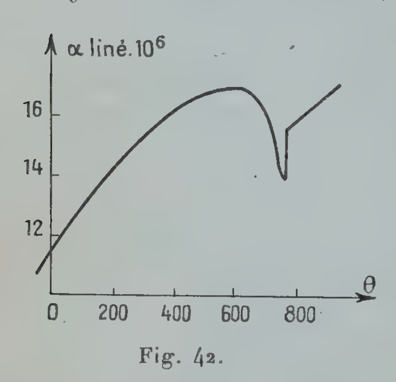


Fig. 42.

La figure 43 reproduit la courbe, en fonction de la température, de la chaleur spécifique du fer, d'après les résultats d'Awberry et Griffiths Ezer [183] qui ont mesuré avec beaucoup de soin la capacité thermique d'un fer à 99,9 o/o entre la température ordinaire et 1 000° C, par intervalles de 5° et moins.

c) *Magnétite.* Fe_3O_4. — Les cristaux, d'apparence cubique, sont anisotropes au point de vue magnétique.

1) Le point de Curie est à 580° C. La discontinuité du coefficient de dilatation cubique est négative comme pour le nickel [38]. A une température supérieure (650° environ), la courbe de α en fonction de θ présente un autre accident correspondant à un phénomène nouveau, appelé par Weiss phénomène Ψ [186].

Vers 590° C, la chaleur spécifique passe par un maximum aigu, suivi d'une chute rapide $\Delta C = 2,4$ cal. × at./g. × degré [216]. Il ne semble pas qu'on ait observé d'anomalie de chaleur spécifique vers 650° C.

2) Vers — 160°, la chaleur spécifique montre encore une discontinuité $\Delta C = 19$ cal. par molécule-gramme [216] ; vers la même température, il y a anomalie de dilatation [217]. Cette transformation du second ordre n'est pas celle qui accompagne le passage par un point de Curie [218]. Pour Forrer, il y aurait à cette température changement abrupt du coefficient de dureté magnétique, sans modification du moment magnétique ou de la variation thermique de l'intensité d'aimantation à saturation [225].

d) *Sesquioxyde de fer rhomboédrique.* — Très faiblement ferromagnétique, ce corps a son point de Curie à 675° C. A cette température, il y a anomalie de dilatation [219] et de chaleur spécifique [220].

Au-dessus de 675°, le paramagnétisme est indépendant de la température.

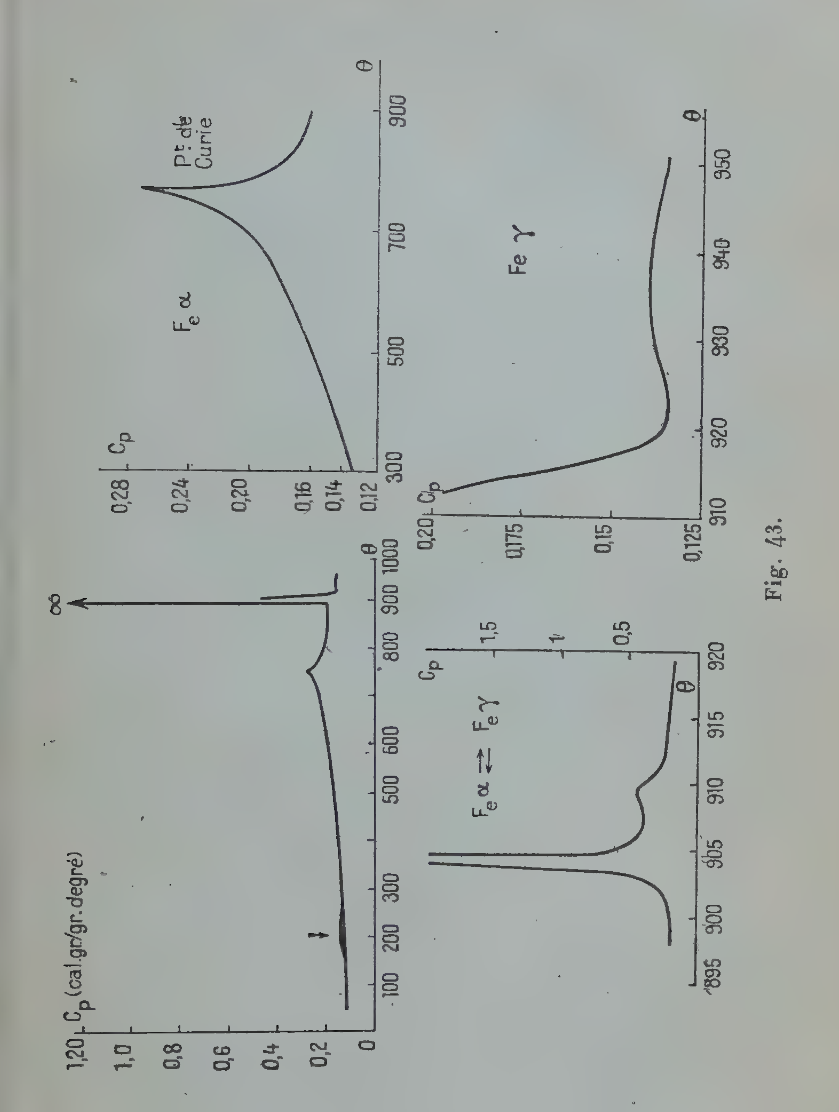


Fig. 43.

Remarque. — Un certain nombre de ferromagnétiques sont encore imparfaitement étudiés. Citons :

la cémentite Fe_3C, qui possède une anomalie de chaleur spécifique et

de dilatation [38] vers 450° K et aussi une anomalie de chaleur spécifique à 16° K [185].

Un grand nombre de composés du manganèse :

Mn_2Sb, dont le point de Curie θ_f est 277° ; chaleur spécifique et dilatation n'ont pas été mesurées, et MnSb : $\theta_f = 314°$ qui n'est pas mieux connu [179].

MnB, de grande dureté magnétique, $\theta_f = 299° \pm 4$ [187].

Pd_3Mn_2, $\theta_f = 350°$ C [188].

MnP montrerait vers 20° C une transformation du deuxième ordre, car, à cette température, le volume reste continu, et le coefficient de dilatation présente une discontinuité [189].

CrT_e, dont le point de Curie est à 70° C, n'a pas non plus été étudié en détail [190].

§ 103. **Phénomènes aux basses températures.** — Un certain nombre de substances, paramagnétiques à la température ordinaire ou à une température peu élevée, dont la température de Weiss-Curie Θ_p est positive ou négative, possèdent, à basse température (généralement), des propriétés nouvelles : la loi de Weiss-Curie ne s'applique plus, des phénomènes d'hystérèse et de rémanence se manifestent. Ces substances deviennent alors ferromagnétiques, antiferromagnétiques ou métamagnétiques (la discussion n'est pas close). On s'accorde généralement à considérer la transformation comme étant du deuxième ordre.

a) *Alun de fer ammoniacal.* $(SO_4)_2FeNH_4$, $12H_2O$. — Le sel devient ferromagnétique à partir de $\Theta = 0{,}034$; à cette température, la chaleur spécifique présente un maximum aigu suivi d'une chute rapide et d'un maximum secondaire arrondi [191].

b) *Composés du fer.* F_2Fe. — Aux températures ordinaires, la susceptibilité est indépendante du champ et suit la loi de Curie-Weiss avec $\Theta_p = -117$. La susceptibilité croît quand la température décroît et passe par un maximum à 79° K. Au-dessous de cette température, la susceptibilité devient fonction du champ [192].

L'anomalie possible de la chaleur spécifique ne semble pas avoir été recherchée.

Cl_2Fe. — Le point de Curie paramagnétique est à + 48. La susceptibilité dans les champs faibles passe par un maximum à 23°5 K, et devient fonction du champ au-dessous [193]. La chaleur spécifique possède un maximum aigu à 23° K [194].

FeO. — Cet oxyde possède les mêmes propriétés générales que F_2Fe, mais $\Theta_p = -570$. Le maximum de χ est atteint pour 198° K [195]. On a observé à 185° K un maximum aigu de la chaleur spécifique [196].

CO_3Fe. — $\Theta_p = -10$. La susceptibilité passe par un maximum à 33°3 K et devient fonction du champ au-dessous. L'anomalie de chaleur spécifique est à rechercher [197].

c) *Composés du nickel*. Cl_2Ni. — La température de Curie est positive.

Une anomalie de chaleur spécifique, à une température qui dépend du refroidissement initial du sel, a été observée aux environs de 58° K [198].

d) *Composés du cobalt*. Cl_2CO. — Présente un maximum aigu de chaleur spécifique vers 25° K [199] [200].

e) *Composés du chrome*. Cr_2O_3. — Cet oxyde est généralement considéré comme le type du corps antiferromagnétique.

Les propriétés magnétiques ont été étudiées à diverses reprises. Les mesures s'accordent à trouver un maximum de $\varkappa$ entre 50° et 60° C. Au-dessus de cette température, la loi de Curie-Weiss s'applique. Au-dessous, la susceptibilité croît quand Θ décroît et dépend du champ magnétique. Aux très basses températures, la susceptibilité deviendrait indépendante de la température [201].

Anderson a trouvé un maximum aigu de la chaleur spécifique à 32° C (1) [202].

CrSb. — On retrouve des phénomènes analogues aux précédents, mais le maximum de $\varkappa$ a lieu vers 500° C [201, *c*].

Il ne semble pas que la chaleur spécifique ait été mesurée.

$CrCl_3$ et CrF_3 deviennent ferromagnétiques à basse température.

f) *Composés de manganèse*. F_2Mn. — Le maximum de $\varkappa$ a lieu à 72° K. Au-dessous, la susceptibilité est une fonction croissante de la température et du champ magnétique. Aux températures les plus basses atteintes, $\varkappa$ semble devenir indépendant de la température. L'anomalie de chaleur spécifique ne semble pas avoir été recherchée [203].

MnO. — Le point de Curie paramagnétique est fortement négatif : — 610. La susceptibilité est maximum vers 110° K. On a trouvé une anomalie de chaleur spécifique à 115°9 K [204] [205] [206].

MnS. — Ce sulfure existe sous trois formes : une forme cubique du type ClNa, une forme cubique du type blende, une forme hexagonale du type würtzite.

C'est la première forme qui devient antiferromagnétique ; la chaleur spécifique montre un maximum aigu à 139° K [207].

MnTe présente de même une anomalie de chaleur spécifique à 307° K, MnSe à 247° K, mais cette dernière ne serait observable que lorsqu'on opère par températures croissantes [208] [209].

g) *Composés du cuivre*. SO_4Cu anhydre. — Le point de Curie paramagnétique de ce sel est — 77 [210]. A partir de 34°8 K, la susceptibilité devient fonction du champ magnétique. A cette température,

(1) Résultat confirmé facilement par analyse thermique différentielle (observation personnelle).

la chaleur spécifique subit une chute verticale de 1 cal. × mol./g. × degré [211].

Remarque finale. — La plupart des corps précédents ne sont pas complètement étudiés, même au point de vue magnétique. On n'a généralement pas mesuré la *discontinuité* de chaleur spécifique à la température de transition et on n'est pas même sûr de son existence. En aucun cas, la dilatométrie n'a été faite. Le fait d'attribuer le second ordre à ces transformations n'est actuellement qu'une hypothèse vraisemblable.

§ 104. **Passage du paramagnétisme constant au paramagnétisme fonction de la température.** — D'après Néel [212], la susceptibilité magnétique de Mnα pur a une valeur constante jusqu'à 643° K, puis diminue graduellement jusqu'à la température de transformation Mnα → Mnβ (1 070° K).

Ashworth [213] a trouvé une anomalie de chaleur spécifique à 628° K, analogue à celle du nickel : pointe très aiguë, suivie d'une discontinuité $\Delta C = 0{,}125$ cal. × g./g. × degré.

Le passage du paramagnétisme constant au paramagnétisme fonction de la température serait une transformation du deuxième ordre. Pourtant, on n'observe pas d'anomalie de résistance électrique dans les environs de 620°-650° K [214].

D'ailleurs, une nouvelle étude des propriétés magnétiques est en contradiction avec les résultats précédents. Pour Mlle A. Serres [215] le paramagnétisme de Mnα décroît lentement, mais continuellement de — 183° C à + 600° C. Aux basses températures, χ passe par un maximum ; aux températures élevées, χ semble tendre vers une valeur limite, atteinte sans doute à la température de transformation 1 070° K. Il n'y a aucune anomalie d'aimantation vers 643° K.

Dans ces conditions, la transformation du deuxième ordre de 630° K, signalée par l'anomalie de chaleur spécifique, ne serait pas liée à un phénomène magnétique.

CHAPITRE VII

Seignetto-électriques.

§ 105. **Définition.** — Les « seignetto-électriques » ou « ferroélectriques » sont des solides qui, entre deux températures appelées généralement « point de Curie » ont des propriétés diélectriques dont l'allure rappelle celle des propriétés magnétiques des ferromagnétiques. En dehors des points de Curie, la constante diélectrique est normale, c'est-

à-dire faible, et la polarisation électrique est proportionnelle au champ.

Les seignetto-électriques actuellement connus sont :

le tartrate double de sodium et potassium à $4H_2O$, appelé sel de Seignette ou sel de Rochelle ;

l'orthophosphate monopotassique anhydre ;

l'orthophosphate monoammonique anhydre ;

l'orthoarséniate monopotassique anhydre ;

l'orthoarséniate monoammonique anhydre ;

les paraperiodates d'ammonium et d'argent ;

le titanate de baryum.

Nous nous étendrons longuement sur le sel de Seignette, qui a donné lieu à des recherches innombrables, aux résultats très souvent contradictoires [1] : il semble que les expérimentateurs aient cherché avant tout, à vérifier ou infirmer des théories proposées hâtivement, avant que les expériences aient été suffisamment nombreuses et sûres.

Ce qui suit résume ce qui semble définitivement acquis.

§ 106. **Sel de Seignette. $C_4H_4O_6KNa, 4H_2O$.** — *a*) Ce sel cristallise de sa solution aqueuse en cristaux paraissant orthorhombiques. Staub [226] a donné comme dimensions de la maille :

$$a = 11{,}91 \text{ Å}, \qquad b = 14{,}32, \qquad c = 6{,}20.$$

Chauffés, les cristaux se déshydratent entre 53° et 55° C.

b) *Propriétés diélectriques.* — Formons un condensateur avec, comme diélectrique, une lame du cristal taillée perpendiculairement à *a*. Opérons à 15° C. La constante diélectrique ε, déduite de la valeur de la capacité du condensateur, est fonction de la différence de potentiel appliquée entre les deux armatures. Elle prend une valeur considérable, pouvant atteindre 200 000 c. g. s. par exemple. On remarque d'autre part des phénomènes de saturation et d'hystérèse rappelant ceux auxquels nous ont accoutumés les ferromagnétiques.

Si on refait les mêmes expériences avec des lames taillées pour que le champ électrique soit perpendiculaire à *a*, on ne trouve rien de semblable ; la constante diélectrique est faible et proportionnelle au champ.

Dans le premier cas, ε dépend beaucoup de la température mais les phénomènes de saturation et d'hystérèse ne s'observent que dans le domaine des températures comprises entre — 18° et 23°7 C (points de Curie). En dehors de ce domaine, ε est normal dans toutes les directions, y compris la direction parallèle à *a*.

Les phénomènes dépendent beaucoup de la pression hydrostatique.

(1) Il n'a pas semblé utile de donner ici la bibliographie complète relative au sel de Seignette, mais il suffit de se reporter à l'un des mémoires cités de Muëller, pour la reconstituer aisément.

Bancroft [227] a étudié la variation de la température des points de Curie sous l'influence de pressions pouvant atteindre 10 000 atmosphères. Le point de Curie inférieur passe alors de — 18° à + 18°. Le point de Curie supérieur passe de 23°7 à 60° quand la pression atteint 3 200 atmosphères.

Ces mesures sont d'ailleurs délicates, car les pressions appliquées peuvent soumettre le cristal à des contraintes mécaniques qui modifient les propriétés diélectriques.

c) *Chaleur spécifique.* — Les résultats sont contradictoires ; on a commencé par affirmer l'existence d'anomalies de la chaleur spécifique aux deux points de Curie, ces anomalies étant d'ailleurs faibles [228] [229].

Au point de Curie supérieur, l'anomalie serait une chute brusque, de 1 o/o environ, comme on en a déjà rencontré de si nombreux exemples. Au point de Curie inférieur, il y aurait au contraire une anomalie négative. Les deux points de Curie ne posséderaient donc pas les mêmes propriétés. Fowler en avait tenu compte dans sa théorie en supposant qu'au point de Curie inférieur, les dipôles deviennent libres de tourner, tandis qu'au point de Curie supérieur, l'agitation thermique prévient l'alignement des dipôles [230].

Actuellement, on pense plutôt qu'il n'y a pas d'anomalie au point de Curie inférieur et qu'au point de Curie supérieur, l'anomalie est très faible.

d) *Dilatométrie.* — Vigness [231] a étudié la dilatation thermique du cristal, parallèlement aux trois axes, aux environs du point de Curie supérieur. Il a montré qu'il n'y avait aucune discontinuité dans l'allongement, mais variation brusque du taux d'allongement parallèlement à *b* et *c*.

Le coefficient de dilatation linéaire parallèlement à *a* serait : $58{,}3 \cdot 10^{-6}$ de + 12° à + 35° ; parallèlement à *b*, il serait $35{,}5 \cdot 10^{-6}$ de 12° à 24°, mais prendrait la valeur $39{,}7 \cdot 10^{-6}$ de 24° à 35° ; parallèlement à *c*, il serait de $42{,}1 \cdot 10^{-6}$ de 14° à 24° et $43{,}6 \cdot 10^{-6}$ de 24° à 34°.

Le point de Curie inférieur n'a pas été étudié à ce point de vue.

e) *Cristallographie.* — Selon Von Jaffe [232] les cristaux de sel de Seignette sont clinorhombiques antihémiédriques (P) entre les points de Curie ; en dehors de ce domaine, les cristaux sont orthorhombiques hémiédriques.

Ces modifications cristallographiques sont sans doute à l'origine des altérations prononcées qu'on observe dans l'intensité de réflexion des rayons X, aux points de Curie.

D'autre part, Mueller [51] a vérifié que l'angle des directions *b* et *c* reste constant et égal à 90° de 45° C à 25° C, mais qu'il décroît de 3′ à 11° et de 3′45″ à 0° ; le cristal devient donc clinorhombique entre les points de Curie.

Cette modification cristalline est accompagnée de variations dans les

propriétés optiques : le gradient de température de la biréfringence de lames cristallines taillées perpendiculairement aux axes présente une discontinuité aux points de Curie [51] (fig. 44).

Ubbelhode et Woodward [50] ont apporté quelque lumière sur le mécanisme de cette transformation cristalline. Soit un cristal unique à 30° C, refroidissons-le. Dès que sa température s'abaisse au-dessous de 24°, il devient un « cristal hybride », formé de petits cristaux juxtaposés, ayant tous des axes *a* parallèles à l'axe *a* du cristal unique initial ; les axes *b* et *c* de ces microcristaux sont respectivement égaux, mais diffèrent de ceux du cristal initial en ce qu'ils font entre eux des

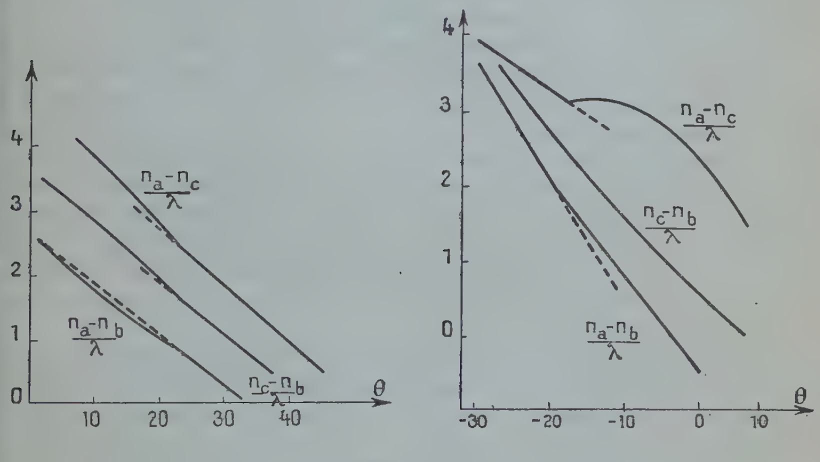


Fig. 44.

angles de 90°2′ ou 89°58′, apparemment au hasard. Ces axes *b* et *c* coïncident approximativement en grandeur et direction avec ceux du cristal orthorhombique unique.

Quand la température franchit le point de Cŭrie inférieur, les cristaux élémentaires s'unissent par une sorte de coalescence pour redonner un cristal unique. De même en franchissant de nouveau le point de Curie supérieur, le cristal hybride redevient unique d'une façon parfaitement réversible.

Des observations comme la précédente permettront peut-être de trouver dans quelles conditions une modification cristalline entraîne une transition du deuxième ordre, ou aboutit au contraire à une transformation du premier ordre.

f) *Pyroélectricité.* — L'effet pyroélectrique du sel de Seignette est bien réel : au-dessus de 25° C et au-dessous de — 18°, aucune charge pyroélectrique n'est produite. L'effet paraît et disparaît très soudaine-

ment aux points de Curie. Il est grand et de signes opposés à ces températures ; il change de signe vers zéro degré.

g) *Piézoélectricité.* — Pour toutes les températures, le sel de Seignette appartient à une classe qui peut montrer la piézoélectricité. Effectivement, les cristaux sont piézoélectriques, mais, entre les points de Curie, le module piézoélectrique est considérable et montre de l'hystérèse et de la saturation. Ailleurs, il est faible. En déformant progressivement le cristal, on peut porter le module piézoélectrique à une valeur de saturation précisément égale à la polarisation de saturation dans le champ électrique.

On a aussi étudié l'effet piézoélectrique inverse et l'effet Kerr ; ils présentent aussi des discontinuités aux points de Curie.

h) *Caractères du phénomène.* — Il ne peut être question ici de discuter en détail les théories proposées pour expliquer les propriétés du sel de Seignette. Ce travail a été fait par Müeller [51] et nous le résumerons en quelques lignes (1).

1. Pour Kurtschatow et Fowler, il y a interaction de Lorentz entre les molécules polaires en rotation. Le point de Curie inférieur correspond au « gel » des dipôles dans le réseau. Le point de Curie supérieur à l'influence de l'agitation thermique. Théorie inacceptable parce que l'existence de dipôles libres n'est pas prouvée, parce qu'elle suppose une structure réticulaire rigide et qu'elle néglige les grands effets piézoélectriques.

2. Jaffé accorde la plus grande importance aux transformations polymorphiques qui se manifestent aux points de Curie. A ces températures, le réseau devient instable à cause des déformations élastiques : un des modules élastiques devient infini.

3. Dans la théorie piézoélectrique, l'interaction dipôle-réseau est responsable des anomalies. Une déformation élastique produit un changement réversible de l'orientation à l'équilibre et de la grandeur du moment dipôlaire de la cellule élémentaire et inversement. Le moment dipôlaire n'est pas dû nécessairement à la présence de molécules polaires : les mailles de beaucoup de réseaux ioniques ont un moment. Quand un champ électrique est appliqué à un cristal libre, les changements suivants se produisent successivement : orientation du moment, création d'une déformation élastique et modification de l'orientation, polarisation additionnelle modifiant les positions d'équilibre, etc...

4. Mueller montre par le calcul qu'aucune des théories précédentes n'est correcte et que la structure et les propriétés fondamentales du cristal n'ont pas de caractéristiques inusuelles. Les anomalies sont dues à une dégénérescence accidentelle de l'interaction entre la déformation élastique et la polarisation électrique.

(1) Les calculs de Müeller ont été résumés dans un article récent de la *Revue scientifique* [254].

i) *Sel de Seignette à $4D_2O$.* — Les propriétés de ce sel seraient analogues à celle du sel de Seignette ordinaire ; mais les températures de Curie sont différentes : — 23° et 35° C [233].

j) *Cristaux mixtes.* — D'après Kurtschatow [239], les cristaux mixtes à 99 o/o de sel de Seignette potassique et 1 o/o de sel de Seignette ammoniacal sont ferroélectriques, les points de Curie étant — 9° et 4°3.

§ 107. **Autres cristaux seignettoélectriques renfermant de l'hydrogène.** — 1) *Orthophosphate monopotassique.* PO_4H_2K. — *a*) Les cristaux de ce sel sont quadratiques et hémièdres (classe D_2d). Les propriétés diélectriques de ce sel, parallèlement à l'axe *c*, sont analogues à celles du sel de Rochelle parallèlement à l'axe *a*. Il y a encore deux « points de Curie » à 78° K et 122° K.

Le module piézoélectrique (d_{36}), faible généralement, prend une valeur considérable entre ces deux températures [519].

b) *Chaleur spécifique.* — Le second point de Curie est marqué par une très forte anomalie de chaleur spécifique trouvée à 121°97 ± 0°05 K par Stephenson et Hooley. Ces derniers en déduisent une chaleur de transformation (¹) de 87 ± 6 cal. par molécule et une entropie de transformation (¹) de 0,74 ± 0,06 cal./degré × mol.

Le premier point de Curie ne montre rien d'analogue [234] [235] [236] [237] [238] [241].

c) *Dilatométrie.* — Le coefficient de dilatation ⊥ à *c* passe par un minimum très aigu à 122° K [240].

Ubbelohde et Woodward ont fait sur ce sel les mêmes constatations de formation de « cristal hybride » à 122° K [242] que pour le sel de Seignette.

d) *Théorie.* — La structure cristalline de l'orthophosphate monopotassique est bien connue.

P occupe le centre d'un tétraèdre ; les 4 O étant aux sommets ; il existe des « liaisons hydrogène » entre les O des groupes PO_4 adjacents [243] (invoquées aussi pour expliquer la structure cristalline de la glace [244]) (fig. 45).

Au-dessous du point de Curie supérieur, quand la constante diélectrique est très élevée, tous les dipôles seraient orientés parallèlement à l'axe *c* et les groupes PO_4 seraient arrangés suivant une configuration unique (maximum d'ordre). La croissance de la température provoquerait un désordre, et un grand nombre d'orientations possibles des dipôles.

Slater [245] prévoit par le calcul une transformation du premier ordre avec une chaleur latente correspondant à une variation brusque d'entropie de $\frac{1}{2}$ RL2 cal./degré × mol. suivie d'une augmentation gra-

(¹) Au sens du § 19.

duelle d'entropie atteignant, pour une température dépassant notablement la température de transition, la valeur : $RL3/2 = 0,806$ cal./degré $\times$ mol.

Il semble possible, paraît-il, de modifier la théorie, pour trouver, comme l'indique l'expérience, une transformation du deuxième ordre avec une variation d'entropie de $RL\frac{3}{2}$, très voisine du nombre expérimental : $0,74 \pm 0,06$ [241].

```
              H
   O          O         O
 HOPOH       OPO      HOPOH
   O          O         O
   H          H         H
   O          O         O
ordre  OPO   HOPOH       OPO
   O          O         O
   H          H         H
   O          O         O
 HOPOH       OPO      HOPOH
   O          O         O
              H

                        H
   O          O         O
 HOPO       HOPOH      OPOH
   O          O         O
   H          H         H
   O          O         O
désordre OPOH  OPOH     OPO
   O          O         O
   H          H         H
   O          O         O
 HOPOH       OPOH      OPOH
   O          O         O
   H
```

Fig. 45.

Le réarrangement des liaisons hydrogène se manifesterait encore dans les sels suivants (1) :

2) *Orthoarséniate monopotassique.* AsO_4H_2K. — Ce sel, isomorphe du précédent, a son point de Curie supérieur à 95°57 K qui est marqué par une forte pointe de la chaleur spécifique. La chaleur de transition est 84 cal. par molécule et l'entropie de transition : 0,90 cal./degré $\times$ mol. [246].

3) *Orthophosphate monoammonique.* $PO_4H_2(NH_4)$. — La chaleur spécifique de ce sel montre une pointe aiguë à 148°9 K, quand on opère par températures croissantes et à 147° K par températures décroissantes. La chaleur de transformation est 154 cal. par molécule ; l'entropie de transformation : 1,05 cal./degré $\times$ mol. s'écarte notablement de $RL\frac{3}{2}$. Elle manifesterait, en plus de la transposition des liaisons hydrogène une interaction notable de ces liaisons dans le cristal [247].

4) *Orthoarséniate monoammonique.* $AsO_4H_2NH_4$. — La chaleur spécifique présente une anomalie, du même type que précédemment à 216°1 K ; chaleur de transformation : 220 cal. par molécule ; entropie de transformation 1,02 cal./degré $\times$ mol. [248].

(1) La théorie s'appliquerait aussi au sel de Seignette ; la petitesse (ou l'absence ?) de l'anomalie de chaleur spécifique s'expliquerait par le fait que la transition fait intervenir de gros groupes de molécules ou même des chaînes fermées de liaisons hydrogène.

5) *Paraperiodates.* — Ces sels, de formule générale $IO_6H_3M_2$ (M = métal monovalent), ont des cristaux où se manifestent encore des liaisons hydrogène : IO_3 est un groupe octaédral relié aux groupes adjacents par six liaisons hydrogène.

Effectivement, des transformations du deuxième ordre, entraînant l'anomalie bien connue de chaleur spécifique, ont été trouvées pour deux d'entre eux :

le paraperiodate d'ammonium à 254° K [249];

le paraperiodate d'argent à 227° K [250].

§ 108. **Titanate de baryum.** TiO_3Ba. — Les considérations précédentes, relatives à la liaison hydrogène, perdent une partie de leur intérêt depuis qu'on a découvert une substance ne renfermant pas d'hydrogène et néanmoins ferroélectrique.

Wul [251], étudiant les titanates des métaux divalents, a montré qu'on pouvait les classer en deux groupes; le premier groupe correspondant au type ilménite (TiO_3Fe) : ce sont les titanates de Mg, Zn et Cd; le deuxième, correspondant au type perowskite (TiO_3Ca), comprend les titanates de Be, Ca, Sr, Ba.

Le titanate de Ba possède à la température ordinaire une constante diélectrique ε très élevée, supérieure à 1 000 c. g. s. (pour une fréquence de 1 Mhz). De plus, cette constante diélectrique varie beaucoup avec la température. Aux basses températures, elle est assez faible ; elle possède un maximum secondaire vers 0° et un maximum très élevé entre 100° et 200°. Entre ces deux températures, ε dépend du champ électrique et des phénomènes d'hystérèse se manifestent. Il y aurait de plus anomalie de chaleur spécifique correspondant au maximum aigu de ε [252].

D'après Jackson et Reddish [253], les solutions solides de titanate de Ba et de titanate de Sr montreraient des phénomènes analogues.

CHAPITRE VIII

Supraconducteurs.

Il y a loin entre la conception initiale du métal devenant supraconducteur, c'est-à-dire ayant, à partir d'une température suffisamment basse, une résistivité quasi nulle et la conception actuelle de *l'état métallique normal* et de *l'état supraconducteur*, qui diffèrent profondément l'un de l'autre non seulement par les propriétés électriques, mais encore par les propriétés magnétiques et thermiques. Dans le présent chapitre, nous envisagerons presque exclusivement l'aspect thermo-

dynamique du problème, laissant de côté, en particulier, l'exposé de la théorie de F. London [255].

§ 109. **Phénomènes fondamentaux.** — En schématisant un peu, on peut résumer les phénomènes de la façon suivante [1].

Il existe des métaux qui, à partir d'une température Θ_0, appelée *température de transition*, voient leur résistivité diminuer dans des proportions considérables. Il revient au même de dire qu'en un quelconque de leurs points le champ électrique $\vec{h}$ est nul. Les températures de transition sont toujours très basses ; elles se répartissent actuellement entre 8°4 K pour le niobium et 0°3 K pour le hafnium en passant par 7°26 K pour le plomb, 4°12 K pour le mercure, 1°12 K pour l'alu-

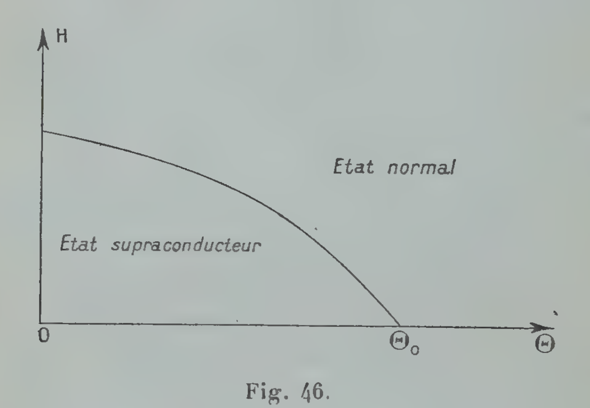


Fig. 46.

minium, 0°79 K pour le zinc, 0°60 K pour le cadmium, etc... On n'a pas encore prouvé que le platine, le cuivre, le bismuth, les métaux alcalins deviennent supraconducteurs.

Quand un métal est dans l'état supraconducteur, on peut, pour chaque température $\Theta < \Theta_0$, rétablir ses propriétés « normales » en le soumettant à l'action d'un champ magnétique d'intensité suffisante. La plus petite valeur de l'intensité du champ magnétique nécessaire pour arriver à ce résultat à la température Θ s'appelle *intensité critique* H_c à cette température. Ce champ peut être un champ extérieur ou celui qui est créé par un courant suffisamment intense parcourant le métal.

L'intensité critique H_c est une fonction croissante de $\Theta_0 - \Theta$.

La courbe peut, dans quelques cas, être assimilée à une portion de parabole ; sa pente est toujours maximum pour Θ_0.

(1) Il ne sera question ici que des éléments, et non des alliages, supraconducteurs.

Cette courbe partage le plan $\Theta_0 OH$ en deux régions correspondant respectivement à l'état métallique ordinaire et à l'état supraconducteur (fig. 46).

Si on applique la théorie de Maxwell à l'état supraconducteur, en rendant infiniment grande dans les équations la conductibilité électrique, on trouve que $\frac{d\vec{B}}{dt} = 0$ ($\vec{B}$, induction magnétique, t temps). Il serait donc impossible de réaliser une variation de flux dans un supraconducteur. En particulier, si un champ magnétique existait dans le métal quand ce dernier devient supraconducteur par abaissement de température, ce champ devrait se maintenir, se « congeler » dans le métal.

Ce résultat n'a pas été vérifié par l'expérience ; au contraire, quand

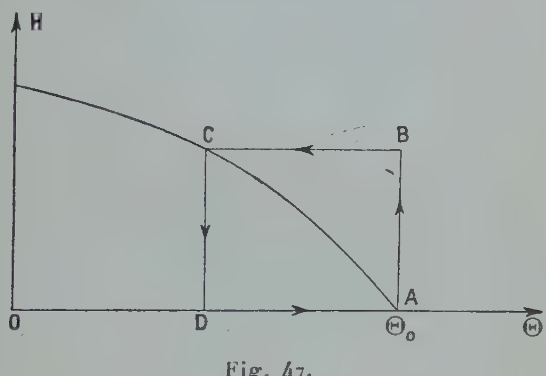


Fig. 47.

un cylindre plein est soumis à un champ magnétique, le passage à l'état supraconducteur se traduit, non par le gel du champ, mais par un refoulement du champ en dehors du cylindre (effet Meissner [256]). Tout se passe comme si le supraconducteur était un diamagnétique de perméabilité $\mu = 0$. C'est pourquoi, l'état supraconducteur peut être caractérisé par $\vec{B} = 0$.

§ 110. **Propriétés thermodynamiques de la transformation : état normal → état supraconducteur.** — *a*) Soit un métal, pouvant devenir supraconducteur, sous forme d'un cylindre plein indéfini, placé dans un champ magnétique $\vec{H}$, parallèle aux génératrices. Quand il n'est pas supraconducteur, $\vec{B} = \vec{H}$; quand il le devient, $\vec{B} = 0$.

Considérons le cycle de Gorter et Casimir [257] (fig. 47) décrit dans le sens indiqué d'une façon réversible et appliqué à un élément de volume unité.

Nous allons appliquer les deux principes de la thermodynamique et

pour cela, calculer le travail fourni et la chaleur cédée à l'élément de volume.

Soit ρ la masse spécifique du métal, L_θ la chaleur de transformation quand on passe de l'état normal à l'état supraconducteur au point C, L_0 la chaleur de transition en A, c_n la chaleur spécifique normale, c_s la chaleur spécifique du supraconducteur.

Le calcul du travail fourni le long du trajet AB, où le champ passe de la valeur o à H_θ, se fait à partir du vecteur de Poynting :

$$\frac{c}{4\pi}\vec{h} \wedge \vec{H}.$$

On trouve :

$$W_{AB} = \frac{1}{8\pi} H_\theta^2.$$

Le travail cédé le long de BC est $W_{CD} = -\frac{1}{4\pi} H_\theta^2$; W_{CD} et W_{DA} sont nuls.

On a donc :

$$W = -\frac{H_\theta^2}{8\pi}.$$

La chaleur cédée le long de AB et de CD est nulle ; le long de BC elle est $\rho\int_{\Theta_0}^{\Theta} c_n d\Theta$, le long de DA elle est :

$$\rho\int_{\Theta}^{\Theta_0} c_s d\Theta.$$

Le premier principe donne :

$$\rho L_\Theta - \rho L_0 - \frac{H_\theta^2}{8\pi} + \rho\int_{\Theta_0}^{\Theta}(c_n - c_s)d\Theta = 0, \qquad (36)$$

en négligeant les variations de volume.

Le second principe s'écrit :

$$+\rho\frac{L\theta}{\theta} - \rho\frac{L_0}{\Theta_0} + \rho\int_{\Theta_0}^{\Theta}\frac{c_n - c_s}{\theta}.d\Theta = 0. \qquad (37)$$

Eliminons L_Θ entre (36) et (37) et dérivons par rapport à Θ ; on trouve :

$$L_0 = -\frac{\Theta_0}{8\pi\rho}\frac{dH_{\Theta_0}^2}{d\Theta},$$

or, pour $\Theta = \Theta_0$:

$$\frac{dH_\Theta^2}{d\Theta} = 0, \qquad \text{donc :} \quad Q_0 = 0. \qquad (38)$$

Dans un champ magnétique nul, la transformation état normal → état supraconducteur se fait donc sans chaleur latente : *c'est une transformation du deuxième ordre.*

Si au lieu d'éliminer L_Θ, on élimine L_0, on trouve :

$$L_\Theta = -\frac{\Theta}{8\pi\rho}\frac{dH_\Theta^2}{d\Theta}. \qquad (39)$$

Or, $\frac{dH_\Theta^2}{d\Theta}$ est différent de zéro, donc, dans un champ magnétique non nul, la transformation en question se fait avec chaleur latente ; *c'est une transformation du premier ordre.*

L'équation (37) devient, en tenant compte de (38) et de (39) :

$$-\frac{1}{8\pi}\frac{dH_\Theta^2}{d\Theta} + \rho\int_{\Theta_0}^{\Theta}\frac{c_n - c_s}{\Theta}.d\Theta = 0.$$

En dérivant par rapport à Θ, on a :

$$c_s - c_n = \Delta c = \frac{\Theta}{8\pi\rho}\frac{d^2H_\Theta^2}{d\Theta^2}. \qquad (40)$$

La chaleur spécifique subit donc une *discontinuité* dans le passage de l'état normal à l'état supraconducteur.

b) Les expressions précédentes prennent une forme simple quand la courbe $H_c(\Theta)$ est parabolique.

Soit :

$$H_\Theta = \alpha(\Theta_0^2 - \Theta^2).$$

On en déduit :

$$L_\Theta = \frac{\alpha^2}{2\pi\rho}\Theta^2(\Theta_0^2 - \Theta^2) \qquad (41)$$

expression qui conserve un signe constant, mais qui ne conserve pas un sens de variation constant :

L_Θ croît d'abord quand Θ s'éloigne de Θ_0, passe par un maximum pour $\Theta = \frac{\Theta_0}{\sqrt{2}}$ et décroît ensuite jusqu'à zéro, au zéro absolu.

Dans les mêmes conditions, $c_s - c_n$ prend la valeur :

$$\Delta c = -\frac{\alpha^2}{2\pi\rho}\Theta(\Theta_0^2 - 3\Theta^2). \qquad (42)$$

En particulier, à la température Θ_0, $c_s - c_n$ n'est pas nul, on a :

$$\Delta c_0 = \frac{\alpha^2\Theta_0^3}{\pi\rho}. \qquad (43)$$

Il y a donc une chute brusque de chaleur spécifique lorsqu'on passe de l'état supraconducteur à l'état normal dans un champ magnétique nul.

Δc ne conserve pas un signe constant. D'abord positif pour des valeurs de Θ voisines de Θ_0, Δc s'annule pour $\Theta = \frac{\Theta_0}{\sqrt{3}}$ et devient négatif pour des températures plus basses.

§ 111. **Résultats expérimentaux**. — a) *Chaleur spécifique* (champ magnétique nul). — Des mesures précises de chaleur spécifique de part et d'autre de la température Θ_0 ont été réalisées dans le cas de l'étain ($\Theta_0 = 3{,}71$). La courbe $C(\Theta)$ est donnée par la figure 48. Il y a une chute de 0,0078 à 0,0054 cal.-g./g.-degré à Θ_0 ; aussitôt après la discontinuité, la chaleur spécifique recommence à croître avec la température [258].

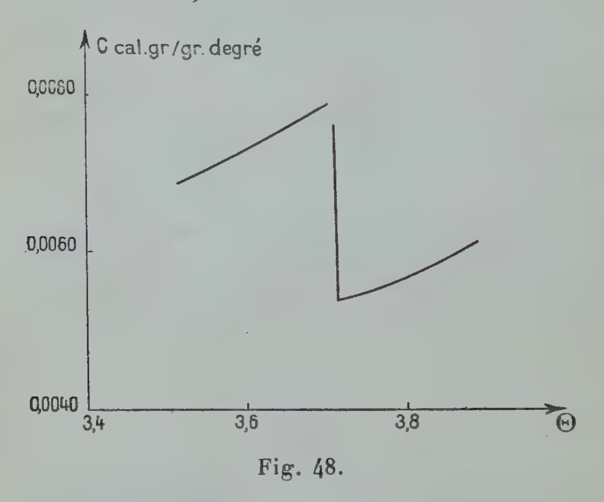


Fig. 48.

Dans le cas du thallium $\Delta C = 0{,}0014$ à $\Theta_0 = 2{,}36$.

Pour le mercure $\Delta C = 4 . 10^{-3}$ ($\Theta_0 = 4{,}167$) et pour l'indium $\Delta C = 2{,}2 . 10^{-3}$ ($\Theta_0 = 3{,}368$) [259].

Ces résultats sont en accord avec les formules thermodynamiques.

b) *Chaleur latente* (champ magnétique non nul). — Keesom et Kok [258] ont mis en évidence l'existence d'une chaleur latente dans le cas du thallium. Il résulte de plus de leurs mesures que la transformation : état normal → état supraconducteur est réversible.

Des mesures plus récentes ont indiqué comment cette chaleur latente varie avec le champ magnétique (c'est-à-dire avec la température) : L passe par un maximum et tend vers zéro quand on s'approche du zéro absolu, conformément aux résultats de la thermodynamique. L'accord entre les valeurs mesurées et calculées est satisfaisant.

c) *Dilatation*. — Les résultats obtenus dans l'étude de la dilatation des métaux supraconducteurs semblent moins nets [260].

En particulier, la discontinuité probable du coefficient de dilatation à Θ_0 (champ magnétique nul) ne semble pas avoir été remarquée ni une discontinuité du volume spécifique lors du passage de l'état normal à l'état supraconducteur en présence d'un champ magnétique.

d) *Conductivité thermique.* — Le passage de l'état normal à l'état supraconducteur modifie la conductivité thermique.

En l'absence de champ magnétique, le plomb et l'indium montreraient une discontinuité de la résistance thermique à Θ_0. Cette discontinuité n'existerait pas pour l'étain [261] [262].

Dans un champ magnétique, il semble y avoir toujours discontinuité de la conductivité thermique au passage de l'état normal à l'état supraconducteur : ceci a été vérifié dans le cas du plomb, du mercure et de l'étain [261] [263].

CHAPITRE IX

Alliages binaires à surstructure.

Cet exposé est limité à l'étude des transformations du corps pur. On ne peut néanmoins passer sous silence les phénomènes qu'on observe dans certains alliages binaires dits à surstructure, car ils ont joué un rôle important dans l'élaboration des théories.

Mais il ne peut être question de traiter complètement ce vaste sujet. On pourra se reporter pour des renseignements complémentaires à une étude de Boullé [264] qui a établi une bibliographie [265]. Pour décrire l'essentiel des phénomènes, nous allons envisager successivement deux alliages-types : le laiton β et l'alliage Cu_3Au.

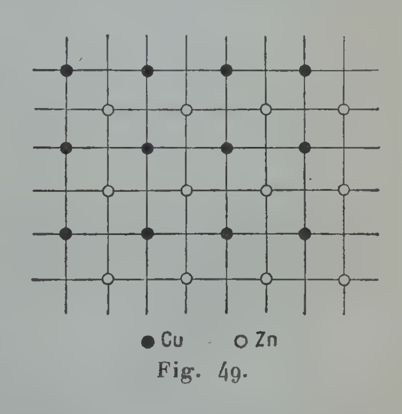


Fig. 49.

§ 112. **Laiton β.** — Le cuivre cristallise en cubes à faces centrées. Le zinc a un réseau hexagonal compact. Un alliage renfermant des quantités équiatomiques des deux éléments cristallise en cubes centrés. Si cet alliage est fait sans précautions spéciales, les différents nœuds du réseau sont occupés au hasard par des atomes Cu ou Zn. Mais avec des recuits et des refroidissements convenables, on peut obte-

nir, à la température ordinaire, un ensemble ordonné, les atomes Cu occupant, par exemple, les sommets de la maille élémentaire et les atomes Zn occupant les centres des cubes.

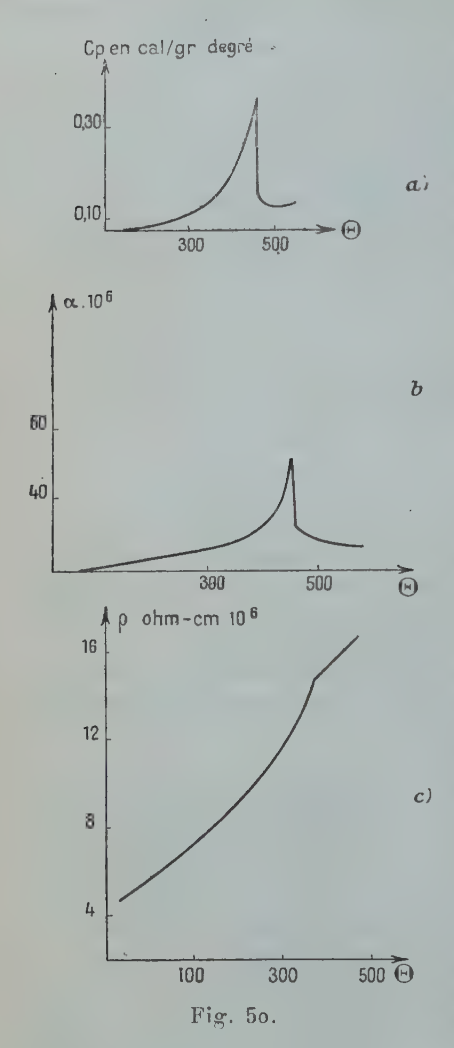


Fig. 50.

a) *Raies de surstructure.* — L'existence de cet ordre est révélée par l'apparition dans le spectre de diffraction des rayons X de raies supplémentaires. Leur origine est facile à expliquer (fig. 49) : imaginons un faisceau de radiations X monochromatiques tombant sur les plans réticulaires de façon que la différence de marche entre deux plans Cu soit λ. La différence de marche entre un plan Cu et un plan Zn est $\frac{\lambda}{2}$. Les ondes diffractées par Cu et Zn sont en opposition de phase, mais comme les facteurs de structure des deux atomes ne sont pas égaux, leur résultante n'est pas nulle : elles donnent naissance dans le spectre à une raie supplémentaire, ou raie de surstructure. Cette raie n'existe pas en effet si les deux plans réticulaires envisagés renferment en moyenne autant d'atomes Cu que d'atomes Zn.

En fait, dans le cas du laiton β, ces raies de surstructure sont assez difficiles à observer parce que Cu et Zn se suivent dans la classification periodique et ont des facteurs de structure voisins. Néanmoins, elles ont pu être observées par Sykes et Jones [266] en utilisant la raie K_α du zinc.

b) *Action de la température.* — L'élévation lente de la température fait apparaître un désordre croissant ; les raies de sur-

structure deviennent de moins en moins nettes, ce qu'on interprète en admettant qu'un nombre de plus en plus élevé d'atomes de cuivre prennent la place des atomes de zinc et *vice versa*. Il existe une température, appelée suivant les auteurs : *température critique* ou *point de Curie* où le désordre complet s'est établi. Nous l'appellerons *température de transition* ; elle est égale à 460° C.

c) *Phénomènes accompagnant la disparition de l'ordre.* — La disparition des raies de surstructure convient mal à la détermination de la température de transition. De nombreux phénomènes la définissent beaucoup mieux.

La *chaleur spécifique* commence à croître anormalement à partir de 100° C environ ; une chaleur spécifique « exceptionnelle » de plus en plus élevée se manifeste. Elle prend une valeur maximum à 460°. Après une chute verticale, une décroissance lente précède une nouvelle croissance normale (fig. 50*a*). Il n'y a pas de chaleur latente à 460°.

Le *volume spécifique* ne montre pas de discontinuité à la température de transition, mais le coefficient de dilatation cubique y passe par un maximum aigu 55.10^{-6} et tombe brusquement à 30.10^{-6} (fig. 50*b*) [267].

La *résistivité électrique* croît rapidement jusqu'à la température de transition où la courbe montre un coude, sans discontinuité (fig. 50*c*).

Le comportement de la chaleur spécifique et du volume spécifique prouve sans aucun doute qu'il s'agit d'une *transformation du deuxième ordre du type* λ.

§ 113. **Alliage Cu_3Au.** — Le cuivre, l'or et l'alliage Cu_3Au cristallisent tous trois en cubes à faces centrées.

Les diagrammes de rayons X de l'alliage montrent des *raies de surstructure* à la température ordinaire. Par chauffage lent, le désordre complet s'établit à 300° C, mais les phénomènes diffèrent de ceux que présente le laiton β.

Il y a bien une *chaleur spécifique exceptionnelle* de plus en plus élevée jusqu'à 390° C, mais à cette température, une *chaleur latente* de 1,5 calorie par gramme se manifeste qui rend la chaleur spécifique infiniment grande (fig. 51*a*).

Il y a encore, à cette température, une *brusque augmentation de volume* qui rend infini le coefficient de dilatation cubique (fig. 51*b*).

La résistance électrique et les constantes élastiques [258] subissent aussi une *discontinuité* à cette température (fig. 51*c*). Nous sommes donc ici en présence d'une *transformation polymorphique (du 1er ordre) annoncée*, qui ressemble beaucoup (au mécanisme près) à la transformation : Quartz α → Quartz β. La température de transformation est une fonction croissante de la pression [269].

La nature de cette transformation est d'ailleurs mal connue : elle doit consister en une augmentation brusque de la maille du réseau, qui resterait cubique, à faces centrées (?), au delà de 390°.

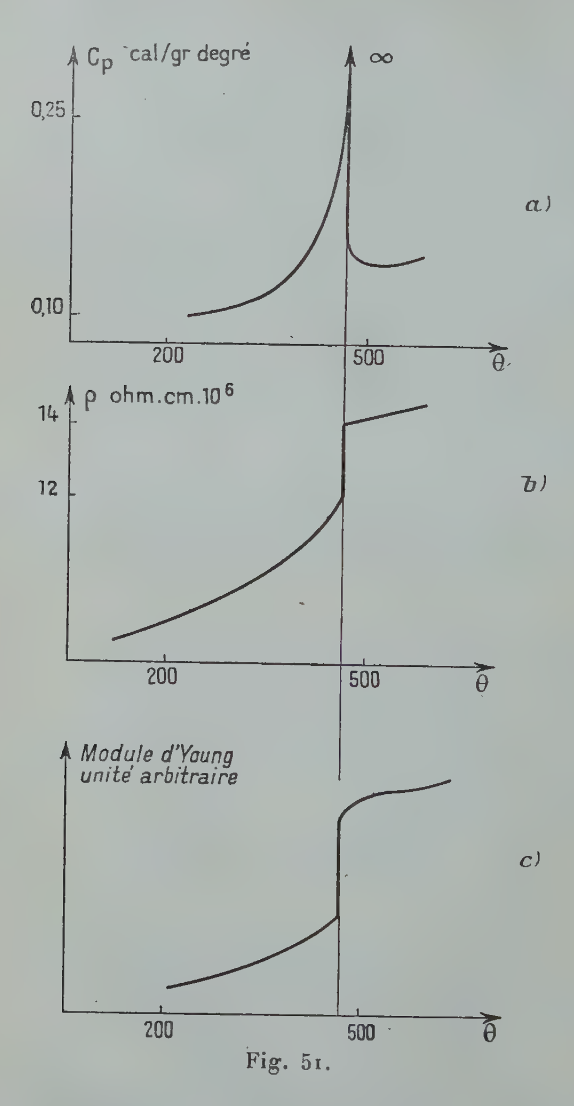


Fig. 51.

§ 114. **Généralité des phénomènes.** — Un grand nombre d'alliages binaires manifestent une surstructure et des transformations ordre-désordre, qui sont, suivant les cas, des transformations du deuxième

ordre du type λ ou des transformations du premier ordre annoncées. Mais parfois les phénomènes sont plus complexes que ceux qui viennent d'être décrits.

Les alliages à surstructure actuellement connus sont du type AB ou A_3B. Citons par exemple :

$$CuPd,\ Cu_3Pd — CuPt,\ Cu_3Pt —$$
$$FeAl,\ Fe_3Al — AuCu — Cu_3Zn — FeNi,\ FeNi_3.$$

QUATRIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Théories thermodynamiques.

Cette quatrième partie n'est pas un exposé complet, ni une discussion méthodique des différentes théories proposées pour l'explication des divers types de transformation. C'est, plus modestement, une introduction à une étude approfondie de ces théories, qui se propose simplement d'indiquer les hypothèses et les idées générales adoptées par les physiciens et de montrer les différentes directions dans lesquelles se sont orientées les recherches théoriques. L'exploitation mathématique des hypothèses initiales a été laissée entièrement de côté. Elle nécessite généralement l'usage de la thermodynamique statistique ; le développement des calculs est toujours long, parfois pénible et nécessite souvent des approximations. D'ailleurs, malgré les efforts considérables développés par les théoriciens, il est rare que l'accord entre les résultats théoriques et l'expérience aille jusqu'à la concordance quantitative.

Depuis l'époque où la notion de transformation du second ordre est apparue clairement (environs de 1930), les physiciens ont d'abord cherché *une* théorie générale, embrassant *toutes* les transformations. Il semble bien qu'ils aient été trop ambitieux ; il apparaît maintenant que certaines théories sont mieux adaptées pour l'explication de certains types de transformations que pour d'autres. Ainsi, les différentes théories se complètent en quelque sorte, sans s'exclure, puisqu'elles s'appliquent à des domaines différents.

Pour la simplicité de l'exposé, et en laissant de côté certaines nuances, on a classé les théories en trois groupes :

1° Les théories dites *thermodynamiques*, parce que la thermodynamique y joue un rôle prépondérant. C'est l'objet du présent chapitre.

2° Les théories des *transitions ordre-désordre* (deuxième chapitre).
3° Les théories des *transitions vibration-rotation* (troisième chapitre).

§ 115. **Théorie de E. Bauer.** — E. Bauer est certainement l'un des premiers physiciens à avoir eu la notion claire d'une transformation plus discrète que les changements de phase classiques, particulièrement lors du passage par le point de Curie d'un élément ferromagnétique comme le fer et le nickel. C'est ce savant qui a publié la première théorie relative aux phénomènes bien connus qui se produisent de part et d'autre du point de Curie [270].

a) Il admet les hypothèses de la théorie de Weiss sur le champ moléculaire et la forme générale de la loi du paramagnétisme : σ (aimantation spécifique) $= F\left(\frac{H}{\Theta}\right)$, sans expliciter F.

L'énergie spécifique interne U est la somme de deux termes : U_0, correspondant à une substance privée d'aimantation spontanée et U_m, terme magnétique, proportionnel au carré de l'aimantation spontanée, qui s'annule par conséquent au point de Curie. L'entropie spécifique et le potentiel thermodynamique à volume constant sont aussi la somme de deux termes. Il en résulte l'existence d'une pression interne d'origine magnétique p_m, s'annulant au point de Curie.

De l'expression du potentiel thermodynamique, les formules classiques permettent de déduire la valeur du coefficient de compressibilité χ et du coefficient de dilatation cubique α.

La différence relative $\frac{v - v_0}{v_0}$ du volume spécifique entre le corps ferromagnétique et la substance « normale » a pour valeur : $-\chi p_m$; elle s'annule donc au point de Curie. Le passage par le point de Curie se fait donc sans discontinuité de volume.

Au contraire, χ présente une discontinuité car l'expression $\frac{\chi - \chi_0}{\chi_0}$ est proportionnelle à $\frac{d\sigma_s^2}{d\Theta}$; cette discontinuité est une chute brusque. Le coefficient de dilatation cubique présente un accident analogue au point de Curie. La théorie rend compte qualitativement des phénomènes observés, mais la concordance numérique laisse à désirer surtout pour le fer.

b) Reste à expliquer l'anomalie de chaleur spécifique que les ferromagnétiques présentent de part et d'autre du point de Curie.

Weiss a fait remarquer [271] que le calcul de la chaleur spécifique du nickel conduit à ajouter à $U = U_0 + U_m$ un terme d'origine inconnue U'. La chaleur spécifique atomique comporte donc une chaleur « normale », une chaleur « magnétique » et une chaleur « inconnue » ; cette dernière croît régulièrement avec la température jusqu'au point de Curie, et reste constante au delà, sensiblement égale à celle qui

correspond à l'énergie cinétique d'un degré de liberté (1 cal. atom. g./g.-degré).

Ce résultat a suggéré à E. Bauer une origine possible pour cette chaleur inconnue : il imagine que ce degré de liberté est un degré de liberté de rotation lié au magnétisme. Le porteur de magnétisme passerait graduellement de l'oscillation à la rotation : aux basses températures, on aurait affaire à un oscillateur dont la fréquence est fixée par le moment d'inertie le moment magnétique et le champ moléculaire. A températures croissantes, la décroissance du champ moléculaire entraînerait une transformation graduelle de vibration en rotation ; au-dessus du point de Curie, il resterait simplement la rotation libre.

C'est la première manifestation de l'idée d'une *transition vibration-rotation*, qui, de l'aveu de l'auteur, convenait mal aux problèmes magnétiques, mais qui devait être reprise par Pauling à propos des diélectriques.

c) La méthode de Bauer peut se généraliser en ce sens que, pour calculer les anomalies de chaleur spécifique, de dilatation et de compressibilité, dans le cas d'une transformation du deuxième ordre quelconque, on peut chercher une expression du potentiel thermodynamique. Il faut introduire alors une hypothèse supplémentaire, par exemple faire intervenir explicitement un *degré d'ordre ou de désordre* statistique (notion introduite d'abord dans l'étude des alliages à surstructures par Bragg et Williams) [272].

Soit s l'état d'ordre statistique, fonction de la température ($s = 1$ pour l'ordre complet, $s = 0$ pour le désordre). La mécanique statistique fait intervenir $\frac{W}{k\Theta}$ (W = énergie). L'hypothèse la plus simple est de poser $W = Ns$ (N étant une fonction du volume à une température donnée).

L'énergie interne du système dont le degré d'ordre est s est alors : $U = U_0 - \frac{Ns^2}{2}$, U_0 étant l'énergie que posséderait le système s'il était en désordre complet. L'entropie, la pression, le potentiel thermodynamique sont composés de la même façon de deux termes, dont l'un est fonction de s. Les formules de Massieu donnent alors : chaleur spécifique, coefficient de dilatation et de compressibilité et leur discontinuité au point de transition.

§ 116. **Théorie de Landau.** — Landau fait encore jouer à la thermodynamique un rôle fondamental [273] [274].

Il recherche d'abord la possibilité théorique de transformations sans chaleur latente. Il trouve qu'il ne peut y avoir de telles transformations le long de la courbe de vaporisation, mais il admet la possibilité de tels phénomènes en des « points de Curie » (au sens élargi) qui se placent sur une courbe du plan $pO\Theta$, les phénomènes que présentent les ferromagnétiques n'étant qu'un cas particulier.

Au lieu de chercher à expliquer les transformations du deuxième ordre à l'aide d'un modèle de réseau simplifié, il introduit aussi un degré d'ordre s, défini par la relation : $s = \left(\frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2}\right)^2$, N_1 étant le nombre de particules « ordonnées », N_2 le nombre de particules » désordonnées ».

Il écrit le potentiel thermodynamique :

$$G = G_0 + \alpha s + \beta s^2 + \dots$$

Il en déduit, entre autres résultats, une expression de la chaleur spécifique au voisinage immédiat et avant la température de transition Θ_t :

$$c_p = \frac{A}{\sqrt{\Theta_t - \Theta}},$$

A dépendant des coefficients α, β ..., c'est-à-dire du corps pur envisagé.

Il est possible qu'une expression de cette forme représente bien la variation de la chaleur spécifique dans un certain domaine avant Θ_t, mais elle donne à c_p une valeur infiniment grande à la température de transition, ce qui n'est pas conforme à l'expérience. De plus, elle ne donne pas la valeur de la discontinuité ΔC.

§ 117. **Théorie de Snoek**. — Le point de vue de Snoek est tout différent [275]. Pour ce physicien, une transition du deuxième ordre est le cas limite d'une suite de transformations du premier ordre, chacune de celles-ci entraînant une variation d'entropie infiniment petite.

Il existerait un paramètre s (analogue à ceux qui mesurent le degré d'ordre ou de désordre) dont la variation continue, entre deux limites, conduit à des variations du potentiel thermodynamique G qui n'excède pas beaucoup la valeur $k\Theta$. D'ailleurs, il revient au même ici, étant donnée la faible influence du produit pv (v = volume spécifique), de considérer le potentiel thermodynamique à volume constant, ou énergie libre, $F = U - \Theta S$.

Supposons par exemple que les deux limites de s soient 0 et 1, F est fonction de Θ et de v. Quand on opère à pression constante, on obtient dans le plan $FO\Theta$ une famille de courbes dépendant du paramètre s. Moyennant certaines conditions, cette famille admet une enveloppe. Le point de transition est marqué par le point où commencent (ou finissent) les transformations du premier ordre infiniment petites.

L'auteur applique sa méthode aux ferromagnétiques, en prenant comme paramètre : $s = \frac{\overline{\mu}}{\mu}$, $\overline{\mu}$ étant le moment atomique moyen dans la direction du champ moléculaire, μ le moment atomique maximum. Ce paramètre varie entre 1 (aux températures très basses) et 0 (au point de Curie, $\overline{\mu} = 0$).

Admettant la théorie de Weiss sur le champ moléculaire, Snoek forme l'expression de l'énergie libre F en fonction de s et de Θ et trace le faisceau de courbes pour différentes valeurs de s, comprises entre 0 et 1. La forme de l'enveloppe apparaît immédiatement. Elle est identique à la courbe qu'on déduit de la théorie de Weiss (fig. 52).

L'auteur cherche encore les conditions générales pour qu'une transformation du deuxième ordre soit la suite continue de transformations du premier ordre très petites. La première condition serait l'existence d'un paramètre s dont les variations ne changent l'énergie libre que d'une quantité très petite. La seconde serait que la courbe F(s) soit concave vers $F < 0$. Mais ces conditions, nécessaires, ne seraient pas suffisantes.

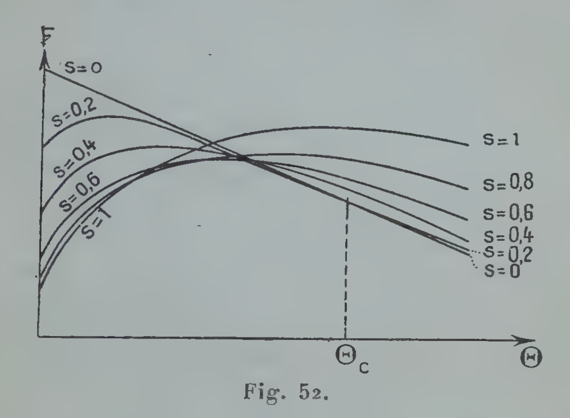


Fig. 52.

CHAPITRE II

Les théories de transition ordre-désordre.

Le but initial de ces théories était l'explication des propriétés des alliages binaires à surstructure. Dans la suite, on a tenté de les appliquer à des transformations du premier ordre comme la fusion.

§ 118. **Généralités.** — La question des alliages à surstructure est dominée par la notion de degré d'ordre qu'on peut envisager de deux points de vue très différents.

1. *L'ordre à grande distance.* — Soit un alliage binaire AB ; son réseau comporte deux sortes de « sites » : les sites α, occupés normalement à basse température par les atomes A et les sites β occupés par B.

A basse température, la probabilité pour qu'un site α soit occupé par un atome A est 1 et par un atome B : 0 ; la probabilité pour qu'un site β soit occupé par B est 1, par A : 0. L'ordre à grande distance est complet ou maximum.

Quand la température croît, un certain désordre apparaît parce que certains atomes échangent leur site. Les probabilités précédentes tendent toutes vers la limite commune $\frac{1}{2}$, correspondant au désordre complet à grande distance. L'expérience a montré que cette valeur $\frac{1}{2}$ est atteinte pour une certaine valeur Θ_t de la température, qu'on appelle température de transition (sous une pression donnée).

L'ordre à grande distance est responsable des raies de surstructure des spectres de rayons X.

2. *L'ordre à courte distance ou ordre local.* — Soit un atome quelconque A. A basse température, A a uniquement comme plus proches voisins des atomes B. Si, par exemple, le réseau est cubique, à faces centrées, chaque atome A est entouré de 12 atomes B. Mais, à mesure que A et B échangent leurs sites par élévation de température, le nombre moyen de voisins B entourant l'atome A diminue : l'ordre à courte distance décroît. Théoriquement, tout ordre local ne disparaîtra complètement qu'à haute température ; c'est l'expérience qui a suggéré que cet ordre local subit, à la température de transition de l'alliage, une diminution brusque (qui ne l'annule pas complètement en général).

3. *Phénomènes coopératifs.* — Les transitions ordre-désordre des alliages ont des caractères propres dus au fait que les alliages à surstructure sont des ensembles coopératifs.

Pour Fowler [276] les ensembles coopératifs ont des propriétés qui ne peuvent être exprimées en fonction des propriétés d'un grand nombre de systèmes indépendants, ou presque indépendants (molécules, atomes, ions...), parce que les états de chaque système distinct sont influencés d'une façon fondamentale par les états des autres systèmes. Dans le cas des alliages à surstructure en particulier, les interactions qui retiennent les atomes sur leurs sites corrects diminuent vite à mesure que le désordre croît ; l'échange des sites devient de plus en plus facile quand la température croît ; le désordre prend une « allure catastrophique » au voisinage de la température de transition.

Les propriétés des ensembles coopératifs ont fait récemment l'objet de recherches théoriques [277] [278] (1).

§ 119. **Théorie de Bragg et Williams** [279]. — Cette théorie tient compte de l'ordre à grande distance. Les hypothèses fondamentales sont les suivantes :

(1) Pour un exposé d'ensemble et une discussion des théories proposées pour les alliages à surstructure, voir l'étude de Nix et Shockley [288].

1) le degré d'ordre à grande distance est donné par l'une des expressions suivantes, toutes équivalentes :

$$s = \frac{r_\alpha - F_A}{1 - F_A} = 1 - \frac{w_A}{F_B} = \frac{r_\beta - F_B}{1 - F_B} = 1 - \frac{w_B}{F_A}.$$

F_A est la fraction des atomes qui sont des atomes A (ou la fraction de sites qui sont des sites α). F_B a une définition analogue. On a évidemment : $F_A + F_B = 1$.

r_α est la fraction de sites α correctement occupés (par des atomes A); w_α est la fraction de sites α occupés d'une façon incorrecte (c'est-à-dire par des atomes B). r_β et w_β ont des définitions analogues.

Entre ces grandeurs existent les relations :

$$r_\alpha + w_\alpha = 1$$
$$r_\beta + w_\beta = 1$$
$$F_A w_\alpha = F_B w_\beta.$$

2) A une température donnée, l'échange de sites entre un atome A et un atome B fait croître l'énergie de la quantité V qu'on suppose la même pour toutes les paires de sites.

3) Soit V_0 la valeur de V quand l'ordre est parfait ($s = 1$). V est une fonction de l'ordre restant, qui s'annule quand l'ordre disparaît ($s = 0$). Bragg et Williams posent la relation très simple :

$$V = V_0 + s.$$

En langage ordinaire, l'échange d'atomes est d'autant plus facile que le désordre est plus accentué (phénomène coopératif).

Bragg et Williams ne tiennent donc pas compte de l'ordre local.

La thermodynamique statistique appliquée à ces hypothèses conduit aux résultats suivants [1] :

1) Dans le cas des alliages équiatomiques AB, le degré d'ordre s décroît régulièrement de 1 pour les basses températures à 0 pour la température de transition. Pour les alliages AB_3, s décroît d'abord régulièrement par élévation de température puis subit une chute verticale jusqu'à 0, à la température de transition.

2) Pour les alliages AB, l'énergie de configuration croît régulièrement depuis les basses températures jusqu'à la température de transition : il n'y a pas de chaleur latente de transformation. Au contraire, dans le cas des alliages AB_3, l'énergie montre une discontinuité à la température de transition, entraînant l'existence d'une chaleur latente.

(1) On trouvera les calculs résumés en quelques pages dans : Fowler et Guggensheim. *Statistical Thermodynamics*. Cambridge Un. Press (1938), 563 sq. Cette remarque vaut pour les théories évoquées dans la suite.

3) Dans les deux types d'alliage, il existe une chaleur spécifique exceptionnelle, maximum à la température de transition, et qui s'annule immédiatement après.

§ 120. **Théories de Bethe** [280]. — A la différence de Bragg et Williams, Bethe tient compte d'abord de l'ordre local ; il traite le cas des alliages du type AB en faisant les hypothèses suivantes :

1) L'énergie potentielle totale est la somme des énergies mutuelles des différentes paires d'atomes. Cette énergie mutuelle décroît très rapidement quand la distance croît et s'annule pratiquement quand on envisage deux atomes qui ne sont pas des proches voisins.

2) Dans une première approximation, Bethe ne conserve que les interactions entre les plus proches voisins. L'énergie totale est :

$$E = Q_{AA} . V_{AA} + Q_{BB} . V_{BB} + Q_{AB} . V_{AB}.$$

V_{AA} est l'énergie mutuelle de deux atomes A voisins, V_{AB} est l'énergie mutuelle d'un atome A voisin d'un atome B ; Q_{AA} est le nombre de paires d'atomes A voisins, Q_{AB} est le nombre de paires d'atomes où A est le plus proche voisin de B.

3) Le degré d'ordre à petite distance σ, égal à 1 pour l'ordre parfait et nul pour le désordre complet est défini par la relation :

$$\sigma = \frac{q - q_d}{q_m - q_d}.$$

q désigne le nombre de paires d'atomes non identiques, q_d est la valeur de q pour le désordre complet, q_m est la valeur maximum de q correspondant à l'ordre total.

De ces hypothèses, Bethe déduit les principaux résultats suivants :

1) Quand la température croît, l'ordre à grande distance s décroît et s'annule à une température de transition, sans subir de discontinuité ; pour cette raison, il n'y a pas de chaleur latente.

2) l'ordre local σ décroît et subit une chute brusque à la température de transition. Cette discontinuité n'annule d'ailleurs pas σ, qui continue à décroître pour $\Theta > \Theta_t$.

3) Une chaleur spécifique exceptionnelle se manifeste avant la température de transition et possède un maximum aigu à cette température. Elle subit alors une chute verticale qui ne l'annule pas. Au-dessus de Θ_t, il reste encore un ordre local notable et une certaine énergie est nécessaire pour le détruire ; il y a donc encore, au-dessus du point de transition, une chaleur spécifique exceptionnelle qui diminue rapidement par accroissement de température. En définitive, il y a anomalie de chaleur spécifique de part et d'autre de la température de transition.

Les résultats précédents ont été obtenus dans le cas le plus simple où on ne fait intervenir que les voisins les plus proches d'un atome donné. Bethe a développé une seconde approximation où il tient compte aussi des voisins d'un atome qui ne sont pas les plus proches. Il obtient des

résultats tout à fait semblables aux précédents, avec des valeurs numériques à peine différentes.

§ 121. **Autres théories.** — Bethe n'avait envisagé que les alliages du type AB. Peierls [281] a traité par la même méthode le cas des alliages AB_3. Il trouve alors :

1) Qu'il existe une température de transition pour laquelle l'ordre à grande distance s subit une chute verticale et s'annule : il y a donc une chaleur latente.

2) Que l'ordre local σ ne s'annule pas complètement à la température

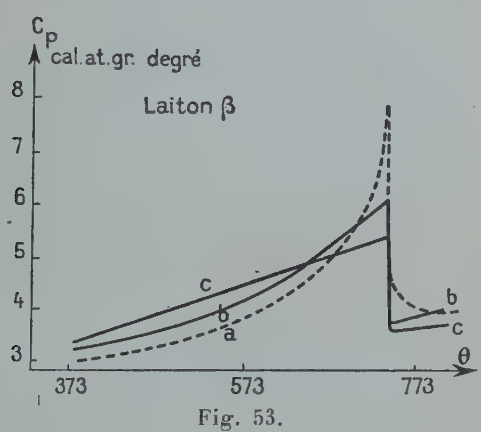


Fig. 53.

a, Résultats expérimentaux; *b*, Théorie de Bethe; *c*, Théorie de Bragg et Williams.

de transition et qu'il existe par conséquent une anomalie de chaleur spécifique de part et d'autre de cette température.

Du point de vue qualitatif, les théories précédentes prévoient donc un certain nombre de phénomènes conformes à l'expérience, la théorie de Bethe semblant à ce point de vue supérieure à celle de Bragg et Williams. Mais actuellement, elles ne permettent pas la prévision quantitative (fig. 53).

Des perfectionnements ont été apportés aux théories précédentes par Kirkwood [282], Chang [283], Easthope [284], Fowler et Guggenheim [285], etc... J. Yvon, dans un travail en cours de parution [286], a repris le développement des hypothèses de Bethe par une méthode nouvelle.

§ 122. **Application des théories ordre → désordre à la fusion.** — Un cristal d'un corps pur est un milieu où règnent simultanément l'ordre à grande et à petite distance. Mais l'ordre à grande distance n'est peut-être pas immuable depuis les basses températures jusqu'à la tempéra-

ture de fusion : un phénomène comme la préfusion montre la possibilité de sa diminution avant la température de fusion. De plus, l'état liquide possède un ordre local qui se manifeste dans les édifices cybotactiques. On conçoit donc que la fusion puisse être considérée comme une transformation ordre-désordre.

a) *Théories de Lennard Jones et Devonshire* [277]. — Un cristal d'un élément peut être considéré, d'après ces physiciens, comme un « alliage » d'atomes et de « trous ». Les atomes occupent, à basse température, tous les sites disponibles sur un réseau parfait et les trous occupent les sites d'un réseau similaire interpénétrant le premier (comme les réseaux occupés par Cl^- et Na^+ dans les cristaux de ClNa). Quand l'ordre est complet, les atomes sont tous en position correcte et tous les trous sont inoccupés. Lennard Jones et Devonshire appliquent à ce modèle la méthode de Bethe, qui repose sur l'ordre local. L'échange de sites entre deux atomes A et B de l'alliage est remplacé ici par la migration d'un atome vers un trou. Ils supposent de plus que l'énergie de migration est fonction du volume de l'ensemble.

Le résultat le plus important des calculs est le suivant : la température à laquelle l'ordre à grande distance disparaît (qui correspond à la fusion) est une fonction du volume. Après la fusion, il reste encore un certain degré d'ordre local, conforme à la structure actuellement admise pour les liquides.

Les auteurs appliquent le résultat de leur théorie à l'argon et à l'azote. En partant, comme seule donnée expérimentale, de la température de fusion de ces éléments, ils en déduisent la variation de volume spécifique, l'entropie de fusion et le coefficient de dilatation du liquide, qui se trouvent en concordance correcte avec les résultats expérimentaux.

Dans une deuxième théorie, les auteurs supposent que le voisinage d'un atome donné a des propriétés régies par l'état moyen de l'ordre de tout l'ensemble, ce qui revient à envisager l'ordre à grande distance et à utiliser la théorie de Bragg-Williams. Appliquant plus particulièrement leur théorie aux gaz rares solidifiés (cube à faces centrées), ils donnent pour l'argon des résultats numériques très voisins de ceux de la méthode précédente et de l'expérience.

b) *Théorie de Frank* [287]. — Frank se place à un point de vue analogue, en ce sens qu'il explique la fusion par la disparition de l'ordre à grande distance et qu'il adopte la méthode de Bragg-Williams, mais il suppose de plus que le réseau, en approchant de la température de fusion, perd sa rigidité de telle sorte que la transformation reste toujours du premier ordre. Frank déduit de sa théorie l'existence de deux « températures critiques », l'une au-dessus, l'autre au-dessous du point de fusion, limitant le domaine d'existence d'états métastables : liquide surfondu et cristal surchauffé. Le point critique supérieur serait généralement proche du point de fusion, ce qui expliquerait l'impossibilité d'observer les cristaux surchauffés. Le point critique inférieur pourrait, au contraire, être très éloigné du point de fusion.

CHAPITRE III

Les rotations moléculaires.

A l'origine, on a fait appel à la transition vibration-rotation des molécules dans les cristaux pour donner une explication générale des transformations de tous ordres, puis, peu à peu, on l'a invoquée surtout pour interpréter les variations de la constante diélectrique avec la température.

§ 123. **Théorie de Pauling** [69]. — Se plaçant d'abord du point de vue de la mécanique classique, Pauling remarque que, dans un cristal, une molécule rigide (ou un ion) possède six degrés de liberté : les coordonnées du centre de gravité et les angles d'Euler : φ, Θ, ψ. Ces molécules sont soumises à des forces intermoléculaires qui assurent la stabilité du réseau. Pauling admet que le potentiel de ces forces est de la forme $V = V_0(1 - \cos 2\theta)$.

Les résultats de la discussion, valables encore en mécanique quantique, sont les suivants.

Si les forces intermoléculaires sont élevées et le moment d'inertie des molécules grand, les coordonnées du centre de gravité et les angles d'Euler varient légèrement autour de x_0, y_0, z_0, φ_0, θ_0, ψ_0, correspondant à l'énergie potentielle minimum. Les molécules exécutent des oscillations de part et d'autre d'une ou plusieurs orientations d'équilibre.

Si les forces intermoléculaires et les moments d'inertie sont petits, il y a une rotation libre des molécules, presque uniforme, avec simplement des perturbations dues aux forces intermoléculaires.

Dans les cas intermédiaires, pour les états quantiques les plus bas (basses températures), il y a oscillation des molécules ; pour les états quantiques les plus élevés (température plus élevée), il y a rotation libre. Il y a dans ce cas, transition de la vibration à la rotation, à une température Θ_0 donnée par la relation : $\Theta = \frac{2V_0}{k}$ (k = Cte de Boltzmann).

D'après Pauling, ce dernier cas serait celui du méthane, de l'azote, de l'oxygène, des hydracides halogénés solides. D'ailleurs, à cette température Θ_0, la transition vibration-rotation peut provoquer un changement de structure cristalline (transformation du premier ordre). Pauling explique de la même façon les transitions des composés d'ammonium.

Enfin, il indique comme critérium de la transition vibration-rotation, les propriétés de la constante diélectrique : dans le domaine des vibra-

tions, la constante diélectrique doit être faible et indépendante de la température ; quand la rotation est établie, la constante diélectrique doit être élevée et variable avec la température.

§ 124. **Théories de Fowler** [276] [291]. — L'entreprise de Fowler est beaucoup plus vaste. Il cherche à construire la fonction d'énergie libre d'un modèle donné de cristal, de façon à en pouvoir déduire l'équation d'état du solide, son énergie totale, sa chaleur spécifique, etc... En mécanique statistique, l'énergie libre se déduit de la « fonction de partition » et Fowler a tenté de préciser la contribution des rotations moléculaires à cette fonction de partition.

Il remarque qu'il est impossible de supposer, comme le fit Pauling, que les molécules tournent dans un champ d'énergie potentielle $-W \cos \theta$, avec W constant. Il faut considérer que les phénomènes sont *coopératifs*, W dépendant de l'importance de la rotation présente et disparaissant quand la rotation est suffisamment importante. Le calcul ne peut d'ailleurs être poursuivi qu'avec des approximations. Le résultat le plus important qu'on en tire est qu'il existe une température « critique » à partir de laquelle le champ de forces intermoléculaires disparaît et qu'à cette température, on peut observer une chaleur latente, c'est-à-dire une transformation du premier ordre.

§ 125. **Conclusion**. — A l'heure actuelle, la théorie de la transition vibration-rotation est incapable d'expliquer l'ensemble des transformations. Mais, à mesure que les théories de la *constante diélectrique* des solides se perfectionnent (Debye [102], Bauer [70]), elle semble s'imposer de plus en plus pour interpréter les propriétés complexes de cette grandeur dans les cristaux qui présentent des transitions. Bauer la prend pour guide dans une explication qualitative et il fonde sur elle beaucoup d'espoir.

BIBLIOGRAPHIE

[1] P. Ehrenfest. — *Proc. Amst.*, **36** (1933), 153.
[2] Keesom. — *J. de Phys.*, **5** (1934), 373.
[3] Justi et Laue. — *Z. tech. Phys.*, **15** (1934), 521 et *Phys. Z.*, **35** (1934), 945.
[4] Eucken. — *Phys. Z.*, **35** (1934), 954.
[5] E. Brun. — *Les chaleurs spécifiques*. Paris, Colin (1940).
[6] Mayer et Strecter. — *J. chem. Phys.*, **7** (1939), 1019.
[7] Rutgers et Wouthuysen. — *Physica*, **4** (1937), 235 et 515.
[8] Sykes. — *Proc. Roy. Soc.*, **148** (1935), 422.
[9] Andrews. — *Journ. Amer. chem. Soc.*, **48** (1926), 1287.
[10] Ziegler et Messer. — *Journ. Amer. chem. Soc.*, **63** (1941), 2694.

[11] EXTERMANN et WEIGLE. — *Helv. Phys. Act.*, **15** (1942), 455.
[12] OSMOND. — *Iron, Steel Inst. J.* (1890), 1.
[13] LE CHATELIER. — *Bull. Soc. Fr. Minér.*, **10** (1887), 204.
[14] LE CHATELIER et SALADIN. — *Rev. Métall.*, **1** (1904), 134; **9** (1912), 136.
[15] HASSEL et HVEDING. — *Ark. Math. Natur.*, B. **45** (1941), 2.
[16] KRACEK. — *J. Am. chem. Soc.*, **53** (1931), 2609.
[17] KLUG et JOHNSON. — *J. Am. Chem. Soc.*, **59** (1937), 2061.
[18] TAYLOR et KLUG. — *J. Chem. Phys.*, **4** (1936), 61.
[19] J. ORCEL. — *VIIe Congrès Int. Mines, Métallurgie et géologie appliquée.* Paris (1935), I, 359.
J. ORCEL. — *C. R.*, **183** (1926), 565. — *Bull. Soc. Fr. Min.*, **50** (1927), 278.
S. CAILLÈRE. — *C. R.*, **196** (1933), 16; **198** (1933), 1795; **199** (1934), 1626. — *Thèse Paris* (1936).
[20] DEMARQUAY. — *C. R.*, **220** (1945), 81.
[21] BAUER et BERNAMONT. — *J. de Phys.*, **7** (1936), 19.
[22] GUILLAUD et WYART. — *C. R.*, **219** (1944), 315.
[23] HEUSE. — *Z. phys. Chem.*, A. **147** (1930), 282.
[24] SMITS, MULLER et KRÖGER. — *Z. phys. Chem.*, B. **38** (1937), 177.
[25] SMITS et MC GILLAVRY. — *Z. phys. Chem.*, A. **166** (1933), 97.
[26] SMITS, KETELAAR et MULLER. — *Z. phys. Chem.*, A. **175** (1936), 359.
[27] SMITS, TOLLENAAR et KRÖGER. — *Z. phys. Chem.*, B. **41** (1938), 225.
[28] SMITS et TOLLENAAR. — *Z. phys. Chem.*, B. **52** (1942), 222.
[29] BRUN et JAFFRAY. — *Cah. Phys.*, n° 21 (1944), 25.
[30] JAFFRAY. — *C. R.*, **218** (1944), 798.
[31] JAFFRAY. — *C. R.*, **219** (1944), 180.
[32] HUNTER et OAKES. — *Trans. Far. Soc.*, **41** (1945), 49.
HAHN, MACHT et FLETCHER. — *Ind. Eng. Chem.*, **37** (1945), 526.
[33] WILEY. — *Ind. Eng. Chem.*, **34** (1942), 1052.
ROBINSON, RUGGY, et SLANTZ. — *J. App. Phys.*, **15** (1944), 343.
[34] PATNODE et SCHEIBER. — *J. Am. Chem. Soc.*, **61** (1939), 3449.
[35] SIMON et BERGMAN. — *Z. phys. Chem.*, B. **7** (1930), 255.
[36] CHEVENARD. — *J. de Phys.*, **7** (1926), 240
[37] CHEVENARD. — *C. R.*, **164** (1917), 916.
[38] CHEVENARD et PORTEVIN. — *Bull. Soc. fr. Min.*, **66** (1943), 132 et *C. R.*, **218** (1944), 538.
[39] DUNOYER. — *C. R.*, **198** (1934), 909.
[40] BOUASSE. — *Phénomènes liés à la symétrie.* Paris, 344.
BOUASSE et CARRIÈRE. — *Interférences.* Paris, 237.
[41] ADENSTEDT. — *Ann. der Phys.*, **26** (1936), 69.
[42] NIX et MC NAIR. — *Phys. Rev.*, **60** (1941), 597.
[43] JACOB et GOETZ. — *Phys. Rev.*, **51** (1937), 159.
[44] STRAUMANIS et IEVINS. — *Z. anorg. Chem.*, **238** (1938), 175.
[45] STRIJK et MAC GILLAVRY. — *Rec. Trav. Ch. Pays-Bas*, **62** (1943), 705.
[46] OWEN et YATES. — *Phil. Mag.*, **21** (1936), 809.
[47] BRIDGMAN. — *Rev. Mod. Phys.*, **7** (1935), 1.
[48] BRIDGMAN. — *Proc. Am. Acad.*, **68** (1933), 27.
[49] BRIDGMAN. — *Phys. Rev.*, **38** (1931), 182.
[50] A. R. UBBELOHDE et J. WOODWARD. — *Nat.*, **155** (1945), 170.
[51] H. MUELLER. — *Phys. Rev.*, **57** (1940), 829.

[52] J. Weigle et H. Sainié. — *Helv. Phys. Act.*, **9** (1936), 515.
[53] H. Mueller. — *Phys. Rev.*, **47** (1935), 175.
[54] Orelkin et Lonsdale. — *Proc. Roy. Soc.*, **144** A (1934), 630.
Wood et McCale. — *J. Sc. Inst.*, **7** (1940), 225.
[55] E. Giebe et A. Schiebe. — *Z. Physik*, **33** (1925), 760.
[56] A. Hettich. — *Z. phys. Chem.*, **168** A (1934), 353.
S. Bahrs et J. Engl. — *Z. Physik*, **105** (1937), 470.
[57] P. Dinichert. *Thèse Genève* (1942).
[58] Kracek, Poserjak et Hendricks. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **53** (1931), 3339.
[59] Preston et Trotter. — *Nat.*, **151** (1943), 166.
Beevers. — *Nat.*, **153** (1943), 447.
[60] Schallamach. — *Proc. Roy. Soc.*, **171** A (1939), 569.
[61] Dupré de la Tour. — *Act. Sc. Ind.* Hermann, Paris (1936).
[62] A. de Bretteville jr. et Mac Bain. — *Science, New York*, **96** (1942), 470.
[63] F. G. Chesley. — *J. chem. Phys.*, **8** (1940), 643.
[64] Guillien. — *J. de Phys.*, **1** (1940), 29.
[65] Freymann. — *Actualités scient. et industr.* Hermann, Paris (1936).
[66] Guillien. — *C. R.*, **204** (1937), 668.
[67] C. P. Smyth. — *Proc. Amer. Phil. Soc.*, **76** (1936), 485.
[68] Errera. — *J. Phys.*, **3** (1922), 401 et **5** (1924), 304.
[69] L. Pauling. — *Phys. Rev.*, **36** (1930), 430.
[70] E. Bauer. — *Cah. Phys.*, nos 20-21 (1944).
[71] Rinck. — *C. R.*, **192** (1931), 421.
[72] Grube, Bayer et Bumm. — *Z. Electroch.*, **42** (1936), 805.
[73] Gerlach, Bittel et Velayos. — *Sitz. bay. Aka. Wiss. München* (1936).
B. Svensson. — *Ann. Physik*, **22** (1935), 97.
[74] Rosembohm et Jaeger. — *Proc. Ac. Sc. Amsterdam*, **39** (1936), 469.
[75] A. W. Foster. — *Phil. Mag.*, **18** (1934), 470.
[76] A. W. Lawson et Richard Scheib. — *Phys. Rev.*, **55** (1939), 1268.
[77] Zacharias. — *Phys. Rev.*, **44** (1933), 116.
[78] Gerritsen et van der Star. — *Physica*, **9** (1942), 503.
[79] Eucken et Schroder. — *Ann. Physik*, **36** (1939), 609.
[80] Bremmer et de Haas. — *Physica*, **3** (1936), 672.
[81] Van Dusen et Shelton. — *Bur. St. J. Res.*, **12** (1934), 429.
[82] Etard. — *Ann. Chim. Phys.* (1894), 340.
[83] A. D. Menziès et H. R. Mills. — *Proc. Roy. Soc.*, **148** (1935), 407.
[84] H. Volkringer, Mme Freymann et R. Freymann. — *C. R.*, **208** (1939), 1005.
P. Job et M. et R. Freymann. — *C. R.*, **200** (1935), 1043.
M. et R. Freymann et Yeou Ta. — *C. R.*, **206** (1938), 729.
[85] Damköhler. — *Ann. der Phys.*, **31** (1938), 76.
[86] Bridgman. — *Phys. Rev.*, **48** (1935), 893.
[87] Hachkowsky et Strelkov. — *Nat.*, **139** (1937), 715.
[88] Rubin, Levedahl et Yost. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **66** (1944), 279.
[89] Yost, Osborne et Garner. — *J. Am. Chem. Soc.*, **63** (1941), 3492.
[90] Ubbelohde. — *Trans. Far. Soc.*, **34** (1938), 292.
[91] Llyod Hunter et Sydney Siegel. — *Phys. Rev.*, **61** (1942), 84.
[92] Lichtenecker. — *Z. Electrochem.*, **48** (1942), 669.
[93] Frenkel. — *J. Chem. Phys.*, **7** (1939), 538.

[94] R. Jacobs. — *Phys. Rev.*, **54** (1938), 468.
[95] Bridgman et Goranson. — *Phys. Rev.*, **57** (1940), 342.
[96] M. A. Moseman et K. S. Pitzer. — *J. Am. Chem. Soc.*, **63** (1941), 2348.
[97] G. Friedel. — *Leçons de Cristallographie*, Paris (1926), 571.
[98] W. Bragg. — *Proc. Roy. Soc.*, **89** A (1915), 575.
Gibbs. — *Proc. Roy. Soc.*, **115** A (1926), 443.
[99] Simon, Simson et Ruheman. — *Z. f. phys. Chem.*, **129** (1927), 339.
[100] R. Guillien. — *C. R.*, **208** (1939), 1561.
[101] Pohlmann. — *Z. Physik*, **79** (1932), 394.
[102] Debye. — *Phys. Z.*, **36** (1935), 100.
[103] A. Smits et G. J. Müller. — *Nat.*, **139** (1937), 804.
[104] Nitta et Suenaga. — *Sc. Pap. Tokyo*, **32** (1937), 83.
[105] Scheffer. — *Proc. Akad. Amsterdam*, **18** (1916), 446, 1498.
[106] Bridgman. — *Proc. Amer. Acad.*, **52** (1916), 89.
[107] Creenshaw et Ritter. — *Z. phys. Chem.*, B. **16** (1932), 143.
[108] Nitta et Suenaga. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, **13** (1938), 36.
[109] Ziegler et Messer. — *J. Am. Chem. Soc.*, **63** (1941), 2694.
[110] R. Guillien. — *C. R.*, **208** (1939), 980.
[111] R. Guillien. — *Ann. Physique*, **17** (1942), 334.
[112] Leby et Bijvoet. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **63** (1944), 39.
[113] Southard, Milner et Hendricks. — *J. Chem. Phys.*, **1** (1933), 95.
[114] Kamerling Onnes et Boks. — *Comm. Leiden* (1924), nº 170 *b*.
[115] Keesom et Miss Keesom. — *Comm. Leiden* (1933), nº 224 *d*, nº 224 *e*
[116] Keesom et Clusius. — *Comm. Leiden* (1932), nº 219 *e*.
[117] Keesom et Clusius. — *Comm. Leiden* (1931), nº 216 *b*.
[118] Keesom. — *J. de Phys.*, **5** (1934), 573.
[119] Keesom. — *Comm. Leiden*, Supp. 1933, nº 75 *a*.
[120] Keesom et Mac Wood. — *Physica*, **5** (1938), 737.
[121] Daunt et Mendelssohn. — *Proc. Roy. Soc.*, **170** A (1939), 423 et 439.
[122] Kapitza. — *J. Phys. USSR*, **4** (1941), 181.
[123] Daunt et Mendelssohn. — *Nat.*, **150** (1942), 604.
[124] Allen et Jones. — *Nat.*, **141** (1938), 243.
[125] H. London. — *Proc. Roy. Soc.*, **171** A (1939), 484.
[126] F. London. — *Phys. Rev.*, **54** (1938), 947.
[127] Tisza. — *C. R.*, **207** (1938), 1035 et 1186.
[128] Tisza. — *J. de Phys.*, **1** (1940), 154 et 350.
[129] Allen et Ganz. — *Proc. Roy. Soc.*, A **171** (1938), 242.
[130] Allen et Misserer. — *Proc. Roy. Soc.*, A **172** (1939), 467.
[131] Keesom. — *Helium*. 1 vol. Elsevier. Amsterdam, London, New-York (1942).
[132] Ziegler. — *Phys. Rev.*, **38** (1931), 760.
[133] C. Howard Shomate. — *J. Chem. Phys.*, **13** (1945), 326.
[134] Cristescu et Simon. — *Z. phys. Chem.*, B. **25** (1934), 273.
[135] Nitka. — *Phys. Z.*, **38** (1937), 896.
[136] Eucken et Karwat. — *Z. phys. Chem.*, **112** (1924), 467.
[137] Giauque et Wiebe. — *J. Am. Chem. Soc.*, **50** (1928), 2193 et **51** (1929), 1441.
[138] Clusius. — *Z. Elektroch.*, **39** (1933), 598.
[139] Smyth. — *Philos. Mag.*, **50** (1925), 361.
[140] Natta. — *Gazz. Chim. Ital.*, **63** (1933), 425.

[141] Clusius et Frank. — *Z. phys. Chem.*, B. **34** (1936), 405.
[142] Kelley et Moore. — *J. Am. Chem. Soc.*, **65** (1943), 782.
[143] Kelley. — *J. Am. Chem. Soc.*, **63** (1941), 516.
[144] Anderson. — *J. Am. Chem. Soc.*, **58** (1936), 564.
[145] M. Foëx. — *C. R.*, **223** (1946), 1126.
[146] Ziegler. — *J. Am. Chem. Soc.*, **63** (1941), 2700.
[147] Jensen et Beevers. — *Trans. Far. Soc.*, **34** (1938), 1478.
[148] Long et Toettcher. — *J. Chem. Phys.*, **8** (1940), 504.
[149] Mc Lennan et Plummer. — *Phil. Mag.*, **7** (1929), 761.
Mooy. — *Comm. Leid.*, n° 213 *d* (1931).
[150] Clusius et Perlick. — *Z. phys. Chem.*, **24** B (1934), 313.
[151] Eucken et Veith. — *Z. phys. Chem.*, **34** B (1936), 275.
[152] M. Ruheman et B. Ruheman. — *Low temperature Physics*. Cambridge University Press (1937).
[153] Clusius, Popp et Franck. — *Physica*, **4** (1937), 1105.
[154] Barthomé, Drikos et Eucken. — *Z. phys. Chem.*, **39** B (1938), 371.
[155] Clusius. — *Z. phys. Chem.*, **23** B (1933), 213.
[156] Parks. — *J. Am. Chem. Soc.*, **47** (1925), 338.
[157] Kelley. — *J. Am. Chem. Soc.*, **51** (1929), 180.
[158] Smyth et Hitchcook. — *J. Am. Chem. Soc.*, **56** (1934), 1084.
Smyth et Neight. — *J. Am. Chem. Soc.*, **58** (1936), 1597.
[159] Aston et Messerly. — *J. Am. Chem. Soc.*, **58** (1936), 2354.
[160] Yost, Osborne et Gamer. — *J. Am. Chem. Soc.*, **63** (1941), 3492.
[161] Pitzer. — *J. Am. Chem. Soc.*, **62** (1940), 331.
[162] Jack et Stegeman. — *J. Am. Chem. Soc.*, **63** (1941), 2121.
[163] Bragg et Morgan. — *Proc. Roy. Soc.*, A. **104** (1923), 437.
Morgan et Astbury. — *Proc. Roy. Soc.*, A. **112** (1926), 441.
Pauling et Sherman. — *Proc. Nat. Ac. Soc.*, **20** (1934), 431.
[164] Preston et Trotter. — *Nat.*, **151** (1943), 166.
[165] Beevers. — *Nat.*, **153** (1943), 477.
[166] Muller. — *Proc. Roy. Soc.*, A. **127** (1930), 417 et A. **138** (1932), 514.
[167] Fröhlich. — *Trans. Farad. Soc.*, **40** (1944), 498.
[168] Ubbelohde. — *Trans. Farad. Soc.*, **34** (1938), 282.
[169] Rayne, Richards et Ryder. — *Trans. Farad. Soc.*, **41** (1945), 56.
[170] Ubbelohde. — *Trans. Farad. Soc.*, **41** (1945), 49.
[171] Carswell, Hayes et Nason. — *Ind. Eng. Chem.*, **34** (1942), 454.
[172] Alfrey, Goldfinger et Mark. — *J. app. Phys.*, **14** (1943), 700.
[173] Gibson et Giauque. — *J. Am. Chem. Soc.*, **45** (1923), 93.
[174] Guillien. — *C. R.*, **214** (1942), 820.
[175] G. Juge-Boirard. — *II° Congrès du pétrole*, **2**, 961. Paris (1937).
[176] E. Rencker. — *Ann. Chimie*, **4** (1935), 523.
E. Rencker. — *Chimie et Industrie*, **52** (1944), 109.
[177] M. Fallot. — *Mesures*, **10** (1945), 494.
[178] Marick. — *Phys. Rev.*, **49** (1936), 831.
[179] Guillaud. — *Thèses Paris* (1943).
[180] Le Clerc et Michel. — *C. R.*, **208** (1939), 1508.
[181] L. Néel. — *C. R.*, **207** (1938), 1384.
[182] L. Néel. — *C. R.*, **208** (1939), 177.
[183] J. H. Awberry et Griffiths Ezer. — *Proc. Roy. Soc.*, A. **174** (1940), 1.
[184] Chevenard. — *C. R.*, **172** (1921), 320.

[185] S. Umino. — *Sc. Rep. Tohoku Imp. Univ.*, **23** (1935), 5.
[186] Weiss et Foex. — *Journ. Phys.*, **1** (1911), 152.
[187] Hocart et Fallot. — *C. R.*, **203** (1936), 1062.
[188] G. Gerloff. — *Z. Physik*, **99** (1936), 585.
[189] Smits, Gerding et Vermart. — *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **51** (1932), 1177.
[190] Girenchin. — *Phys. Z. Sowietu.*, **10** (1936), 689.
[191] Kurti, Lainé, Rollin et Simon. — *C. R.*, **202** (1936), 1576.
Kurti, Lainé et Simon. — *C. R.*, **204** (1937), 754.
[192] H. Bizette et Belling Tsaï. — *C. R.*, **212** (1942), 119.
[193] Starr, Bitter et Kaufmann. — *Phys. Rev.*, **58** (1940), 977.
[194] Trapeznikowa et Schubnikow. — *Phys. Z. Sowietu.*, **7** (1935), 60.
[195] H. Bizete et Belling Tsaï. — *C. R.*, **217** (1943), 390.
[196] Russell et Millar. — *J. Am. Chem. Soc.*, **51** (1929), 215.
[197] Foex. — *Ann. de Phys.*, **16** (1921), 251.
[198] Trapeznikowa, Schubnikow et Miljutin. — *Phys. Z. Sowietu.*, **9** (1936), 237.
[199] Woltjer et Kamerlingh-Onnes. — *Proc. Akad. Amst.*, **28** (1925), 544.
[200] Trapeznikowa, Schubnikow et Miljutin. — *Phys. Z. Sowietu.*, **7** (1935), 255.
[201] *a*. Honda et Sone. — *Sc. Rep. Tohoku Imp. Un.*, **3** (1914), 223.
b. Theodoridès. — *J. de Phys.*, **3** (1922), 1.
c. Foex et Mlle Graff. — *C. R.*, **209** (1939), 161.
d. Foex. — *Cahiers de Physique*, nº 18, 1.
[202] Anderson. — *J. Am. Chem. Soc.*, **59** (1937), 488.
[203] Bizette et Belling Tsaï. — *C. R.*, **209** (1939), 205.
[204] *a*. Bizette, Squire et Belling Tsaï. — *C. R.*, **210** (1938), 449.
b. Bizette et Belling Tsaï. — *C. R.*, **217** (1943), 444.
[205] B. Ruheman. — *Phys. Z. Sowiet.*, **7** (1935), 590.
[206] Millar. — *J. Am. Chem. Soc.*, **50** (1928), 1875.
[207] Anderson. — *J. Am. Chem. Soc.*, **53** (1931), 476.
[208] Bizette. — *Bull. Soc. Fr. Phys.*, (déc. 1943).
[209] Kelley. — *J. Am. Chem. Soc.*, **61** (1939), 203.
[210] De Haas et Gorter. — *Comm. Phys. Lab. Leiden*, nº 215*a* (1931).
[211] Stout. *J. Chem. Phys.*, **9** (1941), 285.
[212] L. Néel. — *C. R.*, **203** (1936), 304.
[213] Ashworth. — *Proc. Phys. Soc.*, **48** (1936), 456.
[214] Grube, Bayer et Bumm. — *Z. Elektroch.*, **42** (1936), 805.
[215] Mlle Serres. — *J. Phys*, **9** (1938), 377.
[216] Millar. — *J. Am. Chem. Soc.*, **51** (1929), 215.
[217] Tosihiko et Okamura. — *Sc. Rep. Tohoku Un.*, **21** (1932), 321.
[218] Li. — *Phys. Rev.*, **40** (1932), 1002.
[219] Chaudron et Forestier. — *C. R.*, **179** (1924), 763.
[220] Parks et Kelley. — *J. Phys. Chem.*, **30** (1926), 47.
[221] Ewert. — *Proc. K. Akad. Wet. Amsterdam*, **39** (1936), 833.
[222] Ray-Chandhuri. — *Z. Physik*, **71** (1931), 473.
[223] Williams. — *Phys. Rev.*, **46** (1934), 1011.
[224] Néel. — *Ann. de Physique*, **8** (1937), 237.
[225] Forrer. — *C. R.*, **207** (1938), 281.
[226] Staub. — *Helv. Phys. Act.*, **7** (1934), 3.

[227] Bancroft. — *Phys. Rev.*, **53** (1938), 587.
[228] Wilson. — *Phys. Rev.*, **54** (1938), 1103.
[229] Hicks et Hooley. — *J. Am. Chem. Soc.*, **60** (1938), 2994.
[230] Fowler. — *Proc. Roy. Soc.*, **149** (1935), 1.
[231] Vigness. — *Phys. Rev.*, **48** (1935), 198.
[232] Von Jaffe. — *Phys. Rev.*, **51** (1934), 43.
[233] Holden et Mason. — *Phys. Rev.*, **57** (1940), 54.
[234] G. Busch et P. Scherrer. — *Naturwiss.*, **23** (1935), 757.
[235] G. Busch. — *Helv. Phys. Act.*, **11** (1938), 269.
[236] W. Bantle et P. Scherrer. — *Nat.*, **143** (1939), 980.
[237] J. Mendelssohn et K. Mendelssohn. — *Nat.*, **144** (1939), 595.
[238] Stephenson et Hooley. — *Phys. Rev.*, **56** (1939), 121.
[239] I. V. Kurtschatow. — *Actualités Sc. et Ind.*, no 338. Hermann, p. 28.
[240] Arx et Bantle. — *Helv. Phys. Acta*, **16** (1943), 416 et **17** (1944), 298.
[241] Stephenson et Hooley. — *J. Am. Chem. Soc.*, **66** (1944), 1397.
[242] Ubbelohde et Woodward. — *Nature*, **156** (1945), 20.
[243] West. — *Z. Krist.*, **74** (1930), 306.
[244] Pauling. — *J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1935), 2680.
[245] Slater. — *J. Chem. Phys.*, **9** (1941), 16.
[246] Stephenson et Zettlemoyer. — *J. Am. Chem. Soc.*, **66** (1944), 1402.
[247] Stephenson et Zettlemoyer. — *J. Am. Chem. Soc.*, **66** (1944), 1405.
[248] Stephenson et Adams. — *J. Am. Chem. Soc.*, **66** (1944), 1409.
[249] Stephenson. — *J. Chem. Phys.*, **9** (1941), 379.
[250] Stephenson et Adams. — *J. Am. Chem. Soc.*, **66** (1944), 1412.
[251] Wul. — *Nat.*, **156** (1945), 480.
[252] Wul. — *Nat.*, **157** (1946), 808.
[253] Jackson et Reddish. — *Nat.*, **156** (1945), 717.
[254] Jouty. — *Rev. Scient.* (1946), 441.
[255] F. London. — *Une conception nouvelle de la supraconductivité.* Paris, Hermann (1935).
[256] Meissner et Ochsenfold. — *Naturwiss.*, **21** (1933), 787.
[257] Gorter et Casimir. — *Physica*, **1** (1934), 305.
[258] Kersom et Kok. — *Comm. Leiden*, (1934), no 230e.
[259] Misener. — *Proc. Roy. Soc.*, **174** A. (1940), 262.
[260] Mc Lennan, Allen et Wilhelm. — *Trans. Roy. Soc. Canada*, **25** (1931), 1.
[261] Bremmer. — *Thèse Leiden* (1934).
[262] De Haas et Bremmer. — *Proc. Akad. Amst.*, **55** (1932), 131.
[263] De Haas et Bremmer. — *Physica*, **3** (1936), 687.
[264] A. Boullé. — *Bull. Soc. Chim. France*, **12** (1945), 169.
[265] A. Boullé. — *Archives originales du Service de Documentation du C. N. R. S.*
[266] Sykes et Jones. — *Proc. Roy. Soc.*, **161** (1937), 440.
[267] Steinwehr et Schultze. — *Phys. Z.*, **35** (1934), 385.
[268] Jones et Sykes. — *Proc. Roy. Soc.*, **166** (1938), 376.
[269] Wilson. — *Phys. Rev.*, **56** (1939), 598.
[270] Bauer. — *Journ. Phys.*, **10** (1929), 345.
[271] Weiss. — *C. R.*, **187** (1928), 12.
[272] Herpin. — *Rev. Scient.* (1944), 140.

[273] LANDAU. — *Nat.*, **138** (1936), 840.
[274] LANDAU. — *Phys. Z. Sow.*, **11** (1937), 26 et 545.
[275] SNOEK. — *Physica*, **9** (1942), 719.
[276] FOWLER. — *Proc. Roy. Soc.*, **149** (1935), 1.
[277] LENNARD-JONES et DEWONSHIRE. — *Proc. Roy. Soc.*, **169** A (1939), 317, **170** A (1939), 464, **174** A (1940).
[278] GUGGENSHEIM. — *Proc. Roy. Soc.*, **169** A (1939), 134.
[279] BRAGG et WILLIAMS. — *Proc. Roy. Soc.*, **145** A (1934), 699 et **151** A (1935), 540.
[280] BETHE. — *Proc. Roy. Soc.*, **150** A (1935), 552.
[281] PEIERLS. — *Proc. Roy. Soc.*, **154** A (1936), 213.
[282] KIRKWOOD. — *J. Chem. Phys.*, **6** (1938), 70.
[283] CHANG. — *Proc. Roy. Soc.*, **161** A (1937), 245.
[284] EASTHOPE. — *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **33** (1937), 502.
[285] FOWLER et GUGGENSHEIM. — *Proc. Roy. Soc.*, **174** A (1940), 189.
[286] YVON. — *Cah. Phys.*, nº 28 (1945), 1.
[287] FRANK. — *Proc. Roy. Soc.*, **170** A (1939), 182.
[288] NIX et SHOCKLEY. — *Rev. Mod. Phys.*, **10** (1938), 1.
[289] LYPE. — *Phys. Rev.*, **69** (1946), 652.
[290] BRIDGMAN. — *Phys. Rev.*, **70** (1946), 425.
[291] FOWLER. — *Proc. Roy. Soc.*, **151** (1935), 1.
[292] JAFFRAY. — *C. R.*, **224** (1947), 1346.

LIVRES NOUVEAUX

Les cathodes chaudes, par Charles Biguenet, 1 vol. in-8°, 183 pages avec 53 figures et 33 tableaux. Éditions de la *Revue d'Optique* (105, rue de Sèvres à Paris).

L'emploi à grande échelle, pendant la dernière guerre, des appareils de détection électromagnétique a nécessité l'étude et la construction en série de tubes spéciaux. Pour tous ces tubes un courant électronique de plusieurs dizaines d'ampères devait être fourni par la cathode, ce qui imposait à cette dernière des exigences très dures. Seules les cathodes chaudes pouvaient répondre à un tel service. Depuis la publication déjà ancienne de l'ouvrage classique de Eugène Bloch : *Les phénomènes thermo-ioniques* il n'avait pas paru d'ouvrage français consacré à l'étude théorique et pratique de telles cathodes. M. Charles Biguenet s'est proposé de combler cette lacune. Son ouvrage s'adresse aussi bien aux spécialistes qu'au grand public scientifique.

Après avoir rappelé les principes fondamentaux de la technique industrielle du vide, et indiqué comment on résout avec sûreté le problème de l'élimination des gaz occlus (particulièrement avec un type de four à induction qu'il a étudié lui-même), M. Biguenet traite des phénomènes d'absorption et présente les nouvelles théories sur l'émission électronique où il apporte des vues personnelles. Puis il passe à l'émission des métaux purs, à celle des cathodes à couche monoatomique. En raison de leur importance industrielle les cathodes à oxydes, leur emploi en régime statique et en impulsions occupent ensuite plus de place : non seulement l'auteur fait le point des travaux récents américains sur ces sujets, mais là encore propose une théorie personnelle et donne de nombreux renseignements pratiques. Les autres cathodes chaudes sont enfin examinées.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1948, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 730, MASSON ET Cie. ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. N° 836. — 4-1948

PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DES FERRITES ; FERRIMAGNÉTISME ET ANTIFERROMAGNÉTISME

Par M. Louis NÉEL,

Professeur à la Faculté des Sciences de Grenoble.

SOMMAIRE. — Après une courte introduction (§§ 1 à 5), l'auteur, dans la première partie de ce mémoire (§§ 6 à 15), développe et discute en fonction des différents paramètres la théorie des propriétés magnétiques d'une substance constituée de porteurs de moment magnétique, identiques entre eux, distribués sur deux catégories de sites, A et B, différant cristallographiquement ; pour cela, on généralise l'approximation du champ moléculaire en caractérisant les interactions magnétiques par trois coefficients de champ moléculaire relatifs à des porteurs situés sur des sites de même catégorie ou de catégories différentes. Dans certains cas, on obtient des substances qui, à basse température, présentent les mêmes caractéristiques essentielles que les substances ferromagnétiques ordinaires bien que les trois coefficients de champ moléculaire soient *négatifs* et que par conséquent toutes les intégrales d'échange soient négatives. L'auteur propose de nommer de telles substances des *ferrimagnétiques* : elles sont caractérisées par une aimantation à saturation, au zéro absolu, bien inférieure à la saturation absolue correspondant au parallélisme de tous les porteurs, une variation thermique de l'aimantation spontanée qui peut différer d'une manière considérable de celle des ferromagnétiques ordinaires et une variation thermique hyperbolique de l'inverse de la susceptibilité, au-dessus du point de Curie, bien différente de la loi de Weiss.

Lorsque les porteurs sont également partagés entre les sites A et B, on retrouve sous une forme plus générale la théorie de l'antiferromagnétisme antérieurement proposée par l'auteur (§§ 16 à 19).

Après discussion d'un cas intermédiaire entre le ferro et le ferrimagnétisme (§§ 20 à 22), on montre dans une deuxième partie qu'avec toute la précision des expériences, il est possible de rendre compte des propriétés paramagnétiques et ferromagnétiques des ferrites en utilisant la théorie développée plus haut (§§ 23 à 26). On calcule notamment tous les paramètres caractéristiques du ferrite de cuivre (§§ 27 et 28). Ceci démontre magnétiquement que les ions ferriques des ferrites sont distribués sur deux catégories différentes de sites, en accord avec les idées de Barth et de Posnjak. On donne une interprétation des propriétés anormales des ferrites de zinc et de cadmium (§ 29).

De la même façon, on peut rendre compte de la valeur de l'aimantation à saturation de la magnétite ainsi que de la variation thermique de sa susceptibilité au-dessus du point de Curie (§§ 30 et 31). Les valeurs des paramètres inconnus ayant été complètement déterminées d'après les propriétés paramagnétiques, il est possible de calculer la variation thermique de l'aimantation spontanée, en accord avec les résultats expérimentaux de Weiss. De même, il est possible d'expliquer la valeur de l'aimantation à saturation de la variété cubique du sesquioxyde de fer.

Le même système général d'explication est applicable à l'antimoniure de manganèse Mn_2Sb étudié par Guillaud ; on rend compte notamment de ses propriétés paramagnétiques et on en déduit une variation thermique de l'aimantation spontanée qui s'accorde avec les données expérimentales (§§ 32 et 33).

Dans la troisième partie, l'application de la théorie aux données expérimentales relatives aux ferrites et aux antiferromagnétiques permet de calculer, pour chaque liaison, le coefficient caractéristique de champ moléculaire, proportionnel à l'intégrale d'échange correspondante (§§ 34 à 37). Les valeurs obtenues ne sont pas cohérentes et ne s'accordent pas avec celles qui sont déduites de l'étude des métaux purs ; d'autre part, on est ainsi conduit à la nécessité d'interactions importantes entre atomes très éloignés les uns des autres et séparés par exemple par des ions d'oxygène (§§ 38 et 39). On obtient une interprétation beaucoup plus harmonieuse des faits expérimentaux en admettant la possibilité d'interactions indirectes, par l'intermédiaire des anions, selon le mécanisme de superéchange étudié par Kramers. Dans tous les corps étudiés, ces interactions de superéchange seraient toujours négatives tandis que les actions d'échange ordinaires seraient positives, en accord avec les données fournies par l'étude des métaux purs (§§ 40 à 43). La présence d'états excités des anions, sans lesquels il ne pourrait y avoir de superéchange, est d'ailleurs confirmée par l'existence du paramagnétisme constant des ions à couche magnétique vide ou complète sur lequel G. Foëx a déjà attiré l'attention.

INTRODUCTION

1. Propriétés magnétiques des ferrites. — Les ferrites ont comme formule générale : Fe_2O_3MO où M est un métal bivalent tel que Cu, Ag, Mg, Pb, Ni, ..., etc. La magnétite elle-même peut être considérée comme le ferrite de fer : Fe_2O_3FeO. Ces corps sont ferromagnétiques à la température ordinaire, à l'exception du ferrite de zinc qui est paramagnétique et du ferrite de cadmium qui est tantôt paramagnétique, tantôt ferromagnétique, suivant les conditions de préparation : leur moment magnétique à saturation est faible, de l'ordre de 1 à 2 magnétons de Bohr par atome de fer. Au-dessus de leur point de Curie θ, leur susceptibilité magnétique χ n'obéit pas à la loi de Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T-\theta}, \qquad (1)$$

même d'une manière approchée. La courbe $\left(\frac{1}{\chi}, T\right)$ présente au contraire une forte concavité dirigée vers l'axe des températures. Ces propriétés magnétiques remarquables soulèvent de grosses difficultés d'interprétation. En effet, à l'exception de la magnétite, le fer figure seulement dans les ferrites sous forme d'ions trivalents dont la couche magnétique possède la configuration $3d^5$, avec un moment de 5 magnétons de Bohr bien différent du moment fourni par l'aimantation à saturation. En outre, on s'attendrait à ce que, dans la région paramagnétique, ces corps suivissent la loi de Weiss, avec une constante de Curie égale à celle des sels ferriques, ce qui est loin d'être le cas.

2. Interprétation de Mlle Serres. — Dans son travail fondamental sur les ferrites [1], Mlle Serres a supposé qu'au paramagnétisme obéissant à la loi de Weiss se superposait un paramagnétisme indépendant de la température, égal à celui du sesquioxyde de fer $Fe_2O_3\alpha$: on rendrait compte ainsi des courbures observées. Théoriquement, il faut objecter que, le paramagnétisme indépendant de la température étant une propriété liée aux distances et aux dispositions mutuelles des atomes de fer, plutôt qu'une propriété atomique, il n'y a aucune raison pour que $Fe_2O_3\alpha$ conserve dans les ferrites, qui sont généralement cubiques, le même paramagnétisme constant que dans le sesquioxyde qui est rhomboédrique. La question reste donc ouverte.

3. Structure cristalline des ferrites. — Des résultats cristallographiques récents paraissent susceptibles de donner la clef des propriétés magnétiques des ferrites.

La magnétite ainsi qu'un grand nombre d'autres ferrites, tels que ceux de magnésium, de zinc, etc., possèdent le même réseau cristallin que les spinelles (type H 1 1 de Ewald). Les ions d'oxygène beaucoup plus gros que les autres, forment très approximativement un empilement cubique compact dans les interstices duquel viennent se loger les ions métalliques. Ceux-ci ont à leur disposition deux catégories de sites : les sites tétraédriques, ou sites A, entourés de 4 atomes d'oxygène et les sites octaédriques, ou sites B, entourés de 6 atomes d'oxygène. Par molécule, il existe un site A et deux sites B.

Nous appellerons aussi sous-réseau A l'ensemble des sites A et sous-réseau B l'ensemble des sites B.

Structure normale des spinelles. — Dans la *structure normale*, les sites B sont occupés par les ions du métal trivalent et les sites A par les ions du métal divalent : c'est ainsi que les spinelles Al_2O_3MO avec $M = Mn$, Fe, Co, Ni ou Zn appartiennent à ce type [2].

(1) A. Serres. *Ann. de Physique*, 1932, **17**, 53.
(2) R. C. Evans. An introduction to crystal chemistry, Cambridge, 1946.

Structure inversée. — Mais, on a remarqué ([1]) que, pour des corps comme Al_2O_3MgO, cette structure était en contradiction avec une règle cristallographique généralement vérifiée selon laquelle les cations possèdent un nombre de coordination d'autant plus grand qu'ils sont plus gros. Ici, au contraire, l'ion Al^{III}, beaucoup plus petit que l'ion Mg^{II}, est entouré de 6 atomes d'oxygène tandis que Mg^{I} est seulement entouré de 4 atomes. En fait, Barth et Posnjak ([2]) ont montré que certains spinelles comme Fe_2O_3MgO ou Fe_2O_3TiO possédaient la *structure dite inversée* dans laquelle les sites A sont occupés par des ions trivalents tandis que le reste des ions divalents et trivalents se répartit en égales proportions et au hasard sur les sites B ([3]). La magnétite appartient à ce dernier type ([4]), comme le montrent à la fois les rayons X et la conductibilité électrique.

Structure mixte. — Ces deux structures doivent correspondre à des énergies libres assez voisines : nous supposerons donc d'une manière plus générale que les ferrites possèdent une *structure mixte* dans laquelle une certaine fraction λ des ions trivalents occupe les sites A tandis que l'autre fraction μ occupe les sites B ([5]). Nous désignerons les premiers sous le nom d'ions A et les seconds sous le nom d'ions B. Par définition, on a :

$$\lambda + \mu = 1. \qquad (2)$$

D'après Machatschki ([6]), Ga_2O_3MgO appartiendrait à ce type mixte.
La structure normale correspond à $\lambda = 0$, la structure inversée à $\lambda = 0,5$.

Nous nous proposons donc d'examiner les propriétés magnétiques de telles structures, en fonction de λ et de la nature des interactions entre les ions magnétiques. Pour simplifier, nous étudierons d'abord en détail, le cas où seul l'un des deux ions est magnétique, par exemple l'ion trivalent, et nous dirons ensuite quelques mots de cas plus compliqués.

4. Position du problème. — Il s'agit donc, d'une manière générale, d'étudier les propriétés magnétiques d'une substance composée d'ions

([1]) T. F. W. Barth et E. Posnjak. *J. Wash. Ac. Sc.*, 1931, **21**, 255.
([2]) T. F. W. Barth et E. Posnjak. *Z. Krist.*, 1932, **82**, 325.
([3]) Cf. également le récent et beau travail de Verwey et Heilmann, *J. Chem. Physics*, 1947, **15**, 174.
([4]) E. J. W. Verwey et J. H. de Boer. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1936, **55**, 531.
([5]) D'après la notation de Verwey et Heilmann (*loc. cit.*), les ferrites mixtes, correspondant au ferrite Fe_2O_3MO, s'écriraient par exemple : $Fe_{2\lambda}M_{1-2\lambda}(Fe_{2-2\lambda}M_{2\lambda})O_4$.
([6]) F. Machatschki. *Z. Krist.*, 1932, **82**, 348.

magnétiques de même espèce répartis suivant deux groupes A et B de sites différant cristallographiquement. Ces ions sont caractérisés magnétiquement par le nombre quantique interne j et le facteur de Landé g, de sorte que leur moment magnétique élémentaire est égal à $gj\mu_B$, en désignant par μ_B le magnéton de Bohr (1). Nous désignerons par M_j, ou plus simplement par M, la saturation absolue d'un ion-gramme, correspondant au parallélisme de tous les aimants élémentaires. En désignant par N le nombre d'Avogadro (2), on a :

$$M = Ngj\mu_B. \tag{3}$$

En particulier, pour l'ion trivalent Fe^{III}, on a $j = 5/2$ et $g = 2$, d'où $M = 27\,920$.

Cas où les interactions sont négligeables. — Les ions magnétiques se comportent dans ces conditions comme des ions libres et l'aimantation $\mathfrak{I}$ d'un ion-gramme est donnée en fonction du champ magnétique H par :

$$\mathfrak{I} = M_j B_j[z], \tag{4}$$

où $B_j[z]$ est la fonction de Brillouin :

$$B_j[z] = \frac{2j+1}{2j} \operatorname{ctgh} \frac{2j+1}{2j} z - \frac{1}{2j} \operatorname{cth} \frac{1}{2j} z, \tag{5}$$

et z la variable de Langevin :

$$z = \frac{M_j H}{RT}, \tag{6}$$

T étant la température absolue et R la constante des gaz (3). Quand z est petit devant l'unité, la formule (5) se développe sous la forme :

$$B_j[z] = \frac{j+1}{3j} z - \frac{[(j+1)^2 + j^2](j+1)}{90j^3} z^3 + \ldots, \tag{7}$$

En négligeant le deuxième terme, on obtient la loi de Curie :

$$\mathfrak{I} = \frac{C_j H}{T} \qquad \text{avec :} \qquad C_j = \frac{j+1}{3j} \frac{M^2}{R}. \tag{8}$$

Pour les ions ferriques, on obtient ainsi $C_j = 4{,}377$. Rappelons que cette valeur est confirmée par l'étude expérimentale de sels ferriques tels que $FeCl_3 6H_2O$ ou $Fe(NO_3)^3 9H_2O$ dans lesquels les ions Fe^{III} sont relativement éloignés les uns des autres.

Cas où les interactions sont notables. — Dans ce cas, comme les sites A et B possèdent des entourages différents, l'aimantation $\vec{\mathfrak{I}}_a$ d'un

(1) $\mu_B = 0{,}9273 . 10^{-20}$.
(2) $N = 6{,}023 . 10^{23}$.
(3) $R = 8{,}314 . 10^7$.

ion-gramme des ions A diffère de l'aimantation $\vec{\mathfrak{J}}_b$ d'un ion-gramme des ions B. Pour l'ensemble de la substance, l'aimantation moyenne d'un ion-gramme est donc donnée par [1] :

$$\vec{\mathfrak{J}} = \lambda\vec{\mathfrak{J}}_a + \mu\vec{\mathfrak{J}}_b, \tag{9}$$

en désignant par λ et μ les proportions des ions magnétiques réparties sur chacun des deux groupes de sites.

Les interactions à considérer proviennent des actions d'échange de Heisenberg et décroissent très rapidement avec la distance : il suffit de tenir compte des voisins immédiats. Elles sont définies par trois intégrales d'échange, A_{aa}, A_{bb}, A_{ab}, relatives, la première à deux ions voisins placés tous les deux sur des sites A, la seconde à deux ions voisins placés sur des sites B, la troisième à deux ions voisins placés l'un sur un site A, l'autre sur un site B.

5. L'approximation du champ moléculaire. — On sait que dans une substance simple, caractérisée par une seule intégrale d'échange, il n'a pas été possible jusqu'ici de calculer rigoureusement l'effet des interactions, de sorte que l'approximation du champ moléculaire de Weiss reste le procédé de calcul approché le plus simple et fournit néanmoins un meilleur accord avec les résultats expérimentaux que des méthodes de calcul plus raffinées. Dans le cas bien plus complexe qui nous occupe ici, le seul procédé applicable consiste donc à transposer l'hypothèse du champ moléculaire.

Nous procéderons, comme nous l'avons fait autrefois pour les alliages à deux constituants [2], en supposant l'action des voisins d'un ion A équivalente à la somme $\vec{h}_a$ de deux champs moléculaires $\vec{h}_{aa}$ et $\vec{h}_{ab}$, le premier $\vec{h}_{aa}$ provenant de l'action des voisins A, proportionnel au moment magnétique moyen de ces ions A et à leur nombre λ, le second $\vec{h}_{ab}$ provenant de l'action des ions B, proportionnel au moment magnétique moyen des ions B et à leur nombre μ. D'une manière tout à fait générale, nous écrivons ainsi $\vec{h}_a$ sous la forme :

$$\vec{h}_a = n(\alpha\lambda\vec{\mathfrak{J}}_a + \varepsilon\mu\vec{\mathfrak{J}}_b), \tag{10}$$

où n *est essentiellement positif* et où ε est égal à + 1 ou à — 1. Nous établirons ultérieurement [3] les relations qui lient les coefficients caractéristiques α et n du champ moléculaire, agissant sur un ion A,

(1) Ici, comme dans la suite, nous représentons un vecteur par la notation $\vec{X}$ et sa grandeur par X.

(2) L. Néel. *Ann. de Physique*, 1932, **17**, 61 ; *C. R. Ac. Sc.*, 1934, **198**, 1311.

(3) Cf. § 34.

aux deux intégrales d'échange A_{aa} et A_{ab} qui définissent les interactions d'un ion A avec ses voisins. On trouve de même que le champ moléculaire $\vec{h}_b$, équivalent à l'action sur un ion B des atomes qui l'entourent, est donné par la formule :

$$\vec{h}_b = n(\beta\mu\vec{\mathfrak{J}}_b + \varepsilon\lambda\vec{\mathfrak{J}}_a). \tag{11}$$

Pour calculer maintenant l'aimantation des ions A, nous les supposerons soumis à un champ magnétique total égal à la somme géométrique du champ appliqué $\vec{H}$ et du champ moléculaire $\vec{h}_a$ donné en (10) ; de même, pour les ions placés en B. Dans la région paramagnétique, on obtient ainsi, en désignant par C la constante de Curie atomique des ions en question, les équations :

$$\left.\begin{aligned} \vec{\mathfrak{J}}_a &= \frac{C}{T}(\vec{H} + \vec{h}_a) \\ \vec{\mathfrak{J}}_b &= \frac{C}{T}(\vec{H} + \vec{h}_b) \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

qui, jointes aux équations (9), (10) et (11), permettent de calculer l'aimantation macroscopique $\vec{\mathfrak{J}}$.

Remarque. — Il importe essentiellement de remarquer que l'hypothèse du champ moléculaire sur laquelle repose la validité des équations précédentes, a un sens notablement plus étendu que dans les substances simples, telles qu'un métal pur, car nous supposons ici en outre que tout se passe comme si tous les ions A possédaient chacun le même entourage, c'est-à-dire un nombre de voisins de chaque catégorie égal au nombre moyen. L'approximation devient certainement mauvaise quand λ, ou μ, devient très petit, car le nombre des voisins appartenant à la catégorie correspondante devient aussi très petit et on sait [1] que l'approximation du champ moléculaire devient d'autant plus médiocre que le nombre des voisins est plus petit. En outre, nous supposons implicitement les ions répartis au hasard sur les sites de chaque catégorie, sans aucune corrélation avec la position des ions voisins : c'est-à-dire qu'il n'y a pas de surstructure.

Il s'agira alors de discuter les propriétés magnétiques du système, suivant les différentes valeurs du coefficient λ, qui fixe la répartition des ions entre les deux sous-réseaux, et les valeurs de n, ε, α et β qui caractérisent les interactions. Dans une première partie, IA et IB, nous supposerons que les interactions entre sous-réseaux différents sont *négatives* : le coefficient ε sera donc égal à — 1. Dans une partie IC, nous traiterons le cas où ces interactions sont *positives*, le coefficient ε étant alors égal à + 1.

[1] **Néel.** *Ann. de Physique*, 1932, **17**, 5.

PREMIÈRE PARTIE

A. — Les interactions entre les deux sous-réseaux sont négatives ($\varepsilon = -1$; $\lambda \neq \mu$).

6. La loi de paramagnétisme. — En éliminant $\vec{\mathfrak{I}}_a$, $\vec{\mathfrak{I}}_b$, $\vec{h}_a$ et $\vec{h}_b$ entre les 5 équations (9), (10), (11) et (12), on obtient :

$$\vec{\mathfrak{I}} = \frac{T^2 - nC(\lambda\alpha + \mu\beta)T + n^2C^2\lambda\mu(\alpha\beta - 1)}{T - nC\lambda\mu(2 + \alpha + \beta)} \vec{H}. \qquad (13)$$

La susceptibilité atomique χ est égale à $\vec{\mathfrak{I}} : \vec{H}$; il est plus avantageux d'utiliser son inverse $1 : \chi$ soit :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{\sigma}{T - \theta}, \qquad (14)$$

avec les notations :

$$\frac{1}{\chi_0} = n(2\lambda\mu - \lambda^2\alpha - \mu^2\beta) \qquad (15)$$

$$\sigma = n^2C\lambda\mu[\lambda(1 + \alpha) - \mu(1 + \beta)]^2 \qquad (16)$$

$$\theta = nC\lambda\mu(2 + \alpha + \beta). \qquad (17)$$

La loi donnée en (14) diffère de la loi classique du paramagnétisme à champ moléculaire de Weiss par le terme en $\sigma : (T - \theta)$: elle représente une hyperbole au lieu d'une droite. Comme nous le montrerons ultérieurement cette loi (14) représente convenablement le paramagnétisme des ferrites, mais avant d'aborder ce point, il convient de discuter la forme de la courbe $\left(\frac{1}{\chi}, T\right)$ en fonction des valeurs des 4 paramètres indépendants n, λ, α et β. Puisqu'en dehors de C, connu et égal à la constante de Curie atomique des ions étudiés, l'expression (14) ne renferme que 3 paramètres χ_0, σ et θ, il existe une infinité de jeux de valeurs de n, λ, α et β qui conduisent à des courbes identiques pour la variation thermique de la susceptibilité. D'autre part, λ, α et β étant des coefficients sans dimensions, tandis que nC et n possèdent respectivement les dimensions d'une température et de l'inverse d'une susceptibilité, il en résulte que nC et n fixent simplement les échelles des axes des abscisses et des ordonnées sans altérer la forme de la courbe $\left(\frac{1}{\chi}, T\right)$. Il importe donc d'abord d'étudier en fonction de α et β la *forme* de cette courbe, pour chaque valeur de λ.

7. Point de Curie asymptotique θ_a. — L'équation (14) représente une hyperbole asymptote à la droite :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{1}{\chi_0}. \tag{18}$$

Cette droite extrapolée coupe l'axe des températures en un point d'abscisse :

$$\theta_a = -\frac{C}{\chi_0} \tag{19}$$

que nous nommerons le *point de Curie asymptotique*.

8. Point de Curie paramagnétique ou point de Curie d'ordre θ_p. — L'hyperbole (14) représentée schématiquement en H sur la figure 1, coupe l'axe des températures en un point d'abscisse θ_p donnée par :

$$\theta_p = \frac{nC}{2}\left[\lambda\alpha + \mu\beta + \sqrt{(\lambda\alpha - \mu\beta)^2 + 4\lambda\mu}\right], \tag{20}$$

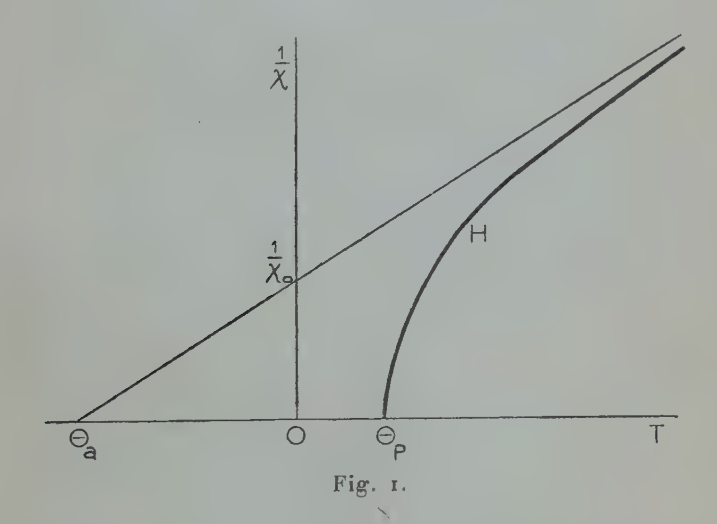


Fig. 1.

que nous nommerons le *point de Curie paramagnétique ou point de Curie d'ordre*. Si θ_p est négatif, la substance reste paramagnétique jusqu'au zéro absolu, mais si θ_p est positif, la susceptibilité devient infinie en ce point. Au-dessous, comme nous le préciserons plus loin, apparaît une aimantation spontanée qui reste finie lorsque le champ extérieur tend vers zéro : on a affaire à une sorte de ferromagnétisme. Cependant dans le cas étudié ici où les interactions entre sous-réseaux sont négatives ($\varepsilon = -1$), les propriétés de la substance se distinguent suffisamment de celles d'un ferromagnétique normal

pour lui justifier l'attribution d'un nom spécial : nous dirons qu'il y a *ferrimagnétisme*.

Pour qu'il y ait ferrimagnétisme, il faut que θ_p soit plus grand que zéro. Or, d'après l'équation (20), θ_p est nul pour :

$$\alpha\beta = 1\,; \tag{21}$$

il en résulte que si nous regardons α et β comme les coordonnées rectangulaires d'un point M, la branche négative ACSB (fig. 2) de

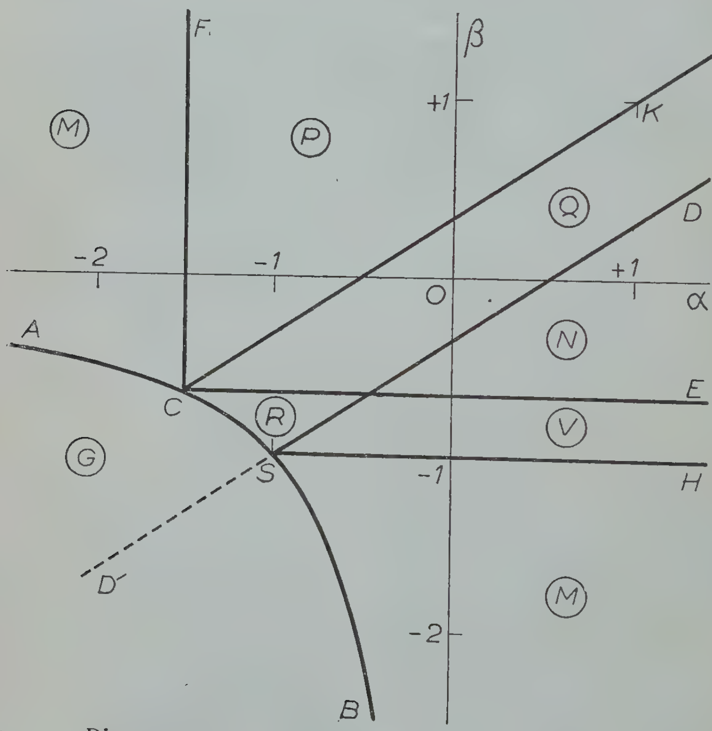


Fig. 2. — Diagramme donnant, en fonction de α et de β, les différents types de lois d'aimantation, pour des interactions négatives entre les sous-réseaux ($\varepsilon = -1$). La figure est tracée pour $\frac{\lambda}{\mu} = \frac{2}{3}$.

l'hyperbole donnée par l'équation (21) partage le plan (α, β) en deux régions : du côté qui comprend l'origine, θ_p est positif et le ferrimagnétisme apparaît à une température suffisamment basse. De l'autre côté, θ_p est négatif, et la substance reste toujours paramagnétique.

9. Validité éventuelle de la loi de Weiss. — Lorsque σ est nul, l'équation (14) prend la forme (18) et la substance obéit à la loi de Weiss jusqu'au point de Curie. Cette éventualité se produit pour :

$$\lambda(\alpha + 1) = \mu(\beta + 1). \tag{22}$$

Pour une valeur donnée de λ, cette équation représente la droite D'SD (fig. 2) qui passe par le sommet S de l'hyperbole et qui possède une pente égale à $\lambda : \mu$. Suivant que le point M est sur D'S ou sur SD, la courbe $\left(\frac{1}{\chi}, T\right)$ est alors représentée par les figures 3*a* ou 3*b*.

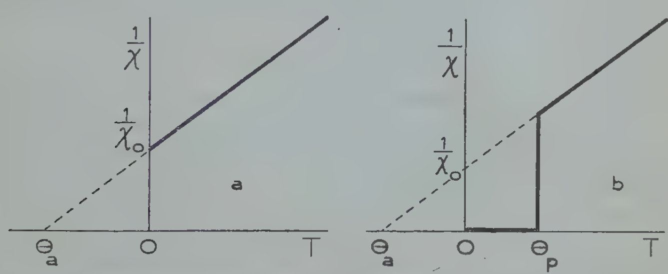


Fig. 3. — Variations thermiques de l'inverse de la susceptibilité correspondant à des points (α, β) situés sur la droite D'S (*a*) ou sur la droite SD (*b*).

10. L'apparition de l'aimantation spontanée. — Par analogie avec le comportement des ferromagnétiques simples, nous déduisons que les ferrimagnétiques, possèdent au-dessous du point de Curie d'ordre θ_p, une certaine aimantation spontanée $\vec{\mathfrak{J}}_s$ égale à la résultante des aimantations spontanées partielles $\lambda\vec{\mathfrak{J}}_{as}$ et $\mu\vec{\mathfrak{J}}_{bs}$ des ions placés sur les sites A et des ions placés sur les sites B. Ces aimantations spontanées sont créées et maintenues par la seule action des champs moléculaires $\vec{h}_a$ et $\vec{h}_b$ [1], de sorte que $\vec{\mathfrak{J}}_{as}$ et $\vec{\mathfrak{J}}_{bs}$ sont les solutions des deux équations simultanées :

$$\vec{\mathfrak{J}}_{as} = \mathrm{MB}_j\left[\frac{\mathrm{M}\vec{h}_a}{\mathrm{RT}}\right]; \qquad \vec{\mathfrak{J}}_{bs} = \mathrm{MB}_j\left[\frac{\mathrm{M}\vec{h}_b}{\mathrm{RT}}\right]. \tag{23}$$

Comme les interactions entre les deux sous-réseaux sont négatives, il en résulte nécessairement que les deux aimantations spontanées partielles sont orientées *antiparallèlement*, car c'est la position d'équilibre stable.

[1] $\vec{h}_a$ et $\vec{h}_b$ sont alors définis par les équations (10) et (11) dans lesquelles il suffit de remplacer $\vec{\mathfrak{J}}_a$ et $\vec{\mathfrak{J}}_b$ par $\vec{\mathfrak{J}}_{as}$ et $\vec{\mathfrak{J}}_{bs}$.

Les valeurs observables $\mathfrak{J}_s$ de l'aimantation à saturation correspondent à la différence arithmétique entre les valeurs absolues des deux aimantations spontanées partielles : on s'explique alors aisément la petitesse relative des valeurs expérimentales. Dans ce cas, les aimantations spontanées partielles sont les solutions des équations :

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{J}_{as} &= MB_j\left[\frac{Mn(\alpha\lambda\mathfrak{J}_{as}+\mu\mathfrak{J}_{bs})}{RT}\right] \\ \mathfrak{J}_{bs} &= MB_j\left[\frac{Mn(\beta\mu\mathfrak{J}_{bs}+\lambda\mathfrak{J}_{as})}{RT}\right] \end{aligned}\right\} \qquad (24)$$

et l'aimantation spontanée résultante est donnée en valeur absolue par l'équation :

$$\mathfrak{J}_s = |\,\lambda\mathfrak{J}_{as} - \mu\mathfrak{J}_{bs}\,|\,. \qquad (25)$$

Les équations précédentes permettent de calculer la variation thermique de l'aimantation spontanée en utilisant par exemple la méthode décrite dans l'Appendice I. Les courbes obtenues présentent, suivant les valeurs de α, β et λ, une extraordinaire variété de formes comme en témoignent les figures schématiques 7 et 8L et les courbes des figures 15, 18 et 20. Afin d'orienter les comparaisons avec les résultats expérimentaux, il importe donc de classer les formes obtenues. Trois critères permettent d'effectuer ce classement :

a) la valeur de l'aimantation à saturation au zéro absolu ;

b) la comparaison des valeurs de l'aimantation spontanée au voisinage du point de Curie et au zéro absolu ;

c) l'allure de la variation thermique de l'aimantation spontanée aux très basses températures.

Nous examinerons successivement ces différents points dans les paragraphes 11 à 14 et nous résumerons les résultats dans le paragraphe 15.

11. Aimantation spontanée au zéro absolu. — Elle se détermine directement en écrivant que l'énergie de champ moléculaire W est minimum au zéro absolu. Rapportée à un ion-gramme, elle s'écrit :

$$W = -\frac{1}{2}\lambda\vec{\mathfrak{J}}_{as}\vec{h}_a - \frac{1}{2}\mu\vec{\mathfrak{J}}_{bs}\vec{h}_b, \qquad (26)$$

et puisque $\vec{\mathfrak{J}}_{as}$ est orienté en sens inverse de $\vec{\mathfrak{J}}_{bs}$, cette expression se transforme d'après (10) et (11) en :

$$W = -\frac{n}{2}(\alpha\lambda^2\mathfrak{J}_{as}^2 + 2\lambda\mu\mathfrak{J}_{as}\mathfrak{J}_{bs} + \beta\mu^2\mathfrak{J}_{bs}^2), \qquad (27)$$

où maintenant $\mathfrak{J}_{as}$ et $\mathfrak{J}_{bs}$ sont essentiellement positifs, et au maximum égaux à la saturation absolue M. Les valeurs de $\mathfrak{J}_{as}$ et de $\mathfrak{J}_{bs}$ qui rendent minimum l'expression précédente appartiennent à l'un des quatre groupes suivants de solutions I, II, III et IV :

Solution I. — $\mathfrak{J}_{as} = \mathfrak{J}_{bs} = 0$; l'énergie W_{I} est alors :

$$W_{I} = 0. \tag{28}$$

Solution II. — $\mathfrak{J}_{as}$ et $\mathfrak{J}_{bs}$ sont tous les deux égaux à la valeur maximum M. L'énergie s'écrit :

$$W_{II} = -\frac{nM^2}{2}(\alpha\lambda^2 + 2\lambda\mu + \beta\mu^2). \tag{29}$$

Solution III. — $\mathfrak{J}_{as}$ prend la valeur maximum M tandis que $\mathfrak{J}_{bs}$ est déterminé par la condition $\partial W_{III}/\partial\mathfrak{J}_{bs} = 0$, ce qui donne :

$$\mathfrak{J}_{bs} = -\frac{\lambda}{\mu\beta}M. \tag{30}$$

L'énergie correspondante s'écrit alors :

$$W_{III} = -\frac{nM^2}{2}\lambda^2\left(\alpha - \frac{1}{\beta}\right). \tag{31}$$

Solution IV. — $\mathfrak{J}_{bs}$ prend la valeur maximum M ; $\mathfrak{J}_{as}$ est déterminé par la condition $\partial W_{IV}/\partial\mathfrak{J}_{as} = 0$, ce qui donne :

$$\mathfrak{J}_{as} = -\frac{\mu}{\lambda\alpha}M \tag{32}$$

avec une énergie :

$$W_{IV} = -\frac{nM^2}{2}\mu^2\left(\beta - \frac{1}{\alpha}\right). \tag{33}$$

Remarquons que dans les cas III et IV, les valeurs calculées de $\mathfrak{J}_{as}$ et de $\mathfrak{J}_{bs}$ doivent être comprises entre 0 et M. D'autre part, on voit aisément qu'il ne peut pas y avoir de solution d'énergie minimum correspondant à des valeurs de $\mathfrak{J}_{as}$ et de $\mathfrak{J}_{bs}$ simultanément comprises entre O et M.

Une discussion élémentaire permet de déterminer, pour une valeur donnée de λ et en fonction de α et de β, celle des solutions précédentes qui correspond à l'énergie la plus faible ; en voici les résultats.

Supposons d'abord $\lambda < \mu$; le plan (α, β) (voir fig. 2) est alors divisé en quatre régions : par la branche ASB d'hyperbole d'équation $\alpha\beta = 1$, par la demi-droite CF d'équation $\alpha = -\mu : \lambda$ et par la demi-droite CE d'équation $\beta = -\lambda : \mu$. En outre, la droite SH, d'équation $\beta = -1$, divise en deux parties la région BCE. Le tableau suivant résume les types de solution correspondant à chacune des régions du plan, ainsi que les valeurs de $\mathfrak{J}_{as}$, de $\mathfrak{J}_{bs}$ et de l'aimantation spontanée totale $\mathfrak{J}_{s}$ dans chaque cas.

TABLEAU I

Région du plan	Solution d'énergie minimum	$\frac{\mathfrak{J}_{as}}{M}$	$\frac{\mathfrak{J}_{bs}}{M}$	$\frac{\mathfrak{J}_s}{M}$	Type de loi d'aimantation
GASB	I	toujours paramagnétique			G
ACF	IV	$-\frac{\mu}{\lambda\alpha}$	1	$\mu\left(1+\frac{1}{\alpha}\right)$	M
FCE	II	1	1	$\mu-\lambda$	P, Q, N
ECSH	III	1	$-\frac{\lambda}{\mu\beta}$	$-\lambda\left(1+\frac{1}{\beta}\right)$	R, V
HSB	III	1	$-\frac{\lambda}{\mu\beta}$	$\lambda\left(1+\frac{1}{\beta}\right)$	M

Lorsque λ est plus grand que μ, la discussion se ramène à la précédente par interversion des rôles de α et de β.

12. Variation de l'aimantation spontanée au voisinage du point de Curie. — Dans cette région, l'aimantation spontanée $\mathfrak{J}_s$ ainsi que les deux aimantations spontanées partielles $\mathfrak{J}_{as}$ et $\mathfrak{J}_{bs}$ sont petites ; on peut alors, dans le système des équations (24) développer en série la fonction $B_j[z]$ en fonction de z et se limiter aux deux premiers termes, puis résoudre le système par approximations successives. Le premier terme du développement en série qui donne $\mathfrak{J}_s$ s'écrit alors (cf. Appendice II) :

$$\mathfrak{J}_s = \lambda\mathfrak{J}_a - \mu\mathfrak{J}_b = FM\sqrt{\frac{\theta_p - T}{\theta_p}}\left(\lambda\sqrt{k} - \frac{\mu}{\sqrt{k}}\right)\sqrt{\frac{\lambda k + \frac{\mu}{k}}{\lambda k^2 + \frac{\mu}{k^2}}}, \quad (34)$$

en désignant par k la racine positive de l'équation :

$$\lambda k^2 + (\beta\mu - \lambda\alpha)k - \mu = 0, \quad (35)$$

et par F une fonction de j, égale à 1,486 pour $j = 5 : 2$.

Au voisinage du point de Curie, l'aimantation spontanée varie comme $\sqrt{\theta_p - T}$, ainsi que dans les ferromagnétiques ordinaires. En

outre, fait plus intéressant, cette aimantation est dirigée dans le même sens que $\vec{\mathfrak{J}}_{as}$ lorsque $\Delta = \lambda\sqrt{k} - \frac{\mu}{\sqrt{k}}$ est positif ; elle est au contraire dirigée dans le même sens que $\vec{\mathfrak{J}}_{bs}$ lorsque Δ est négatif. Or Δ change de signe pour $k = \frac{\mu}{\lambda}$ et en reportant cette valeur de k dans l'équation (35) on trouve que Δ change de signe pour :

$$\lambda(\alpha + 1) - \mu(\beta + 1) = 0. \tag{36}$$

Pour λ et μ constants, cette équation représente dans le plan (α, β) la droite SD déjà tracée (cf. § 9). Ainsi, dans la moitié supérieure du plan, celle qui contient l'origine O, Δ est positif tandis qu'il est négatif dans la moitié inférieure.

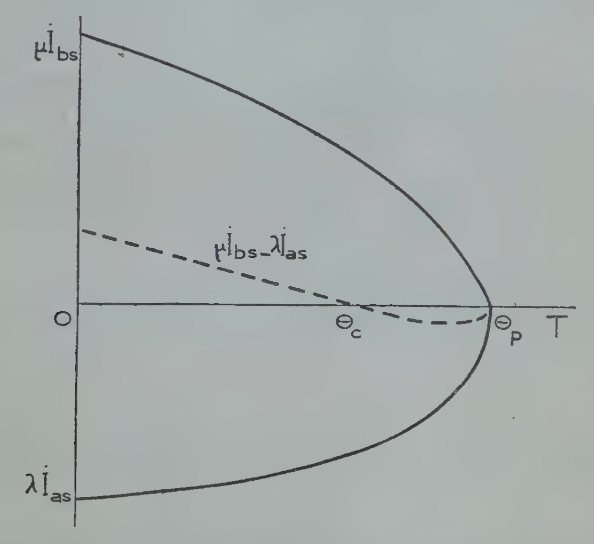


Fig. 4. — Variations thermiques des aimantations spontanées partielles et de l'aimantation spontanée résultante, dans le cas où il existe une température θ_c de compensation.

De la comparaison de ces résultats avec les résultats relatifs aux valeurs de l'aimantation spontanée au zéro absolu, il ressort que dans la région ASD (fig. 2) l'aimantation spontanée reste toujours dirigée dans le même sens que $\vec{\mathfrak{J}}_{bs}$ aussi bien au zéro absolu qu'au voisinage du point de Curie. De même, dans la région BSH, l'aimantation spontanée reste toujours dirigée dans le même sens que $\vec{\mathfrak{J}}_{as}$.

Au contraire, dans la région triangulaire HSD, l'aimantation spon-

tanée est, au zéro absolu, dirigée dans le même sens que $\overrightarrow{\mathfrak{I}_{bs}}$ tandis qu'au voisinage du point de Curie elle est dirigée dans le sens de $\overrightarrow{\mathfrak{I}_{as}}$. La figure 4 représente schématiquement les variations thermiques de $\lambda\mathfrak{I}_{as}$ et de $\mu\mathfrak{I}_{bs}$ dans ce cas, ainsi que les valeurs de $\mathfrak{I}_s$ et permet de comprendre ce qui se passe. Il existe notamment une certaine température θ_c, que nous appellerons *température de compensation*, à laquelle les aimantations spontanées partielles des deux sous-réseaux sont égales et opposées ; l'aimantation spontanée résultante qui est seule observable est donc nulle. Finalement, dans cette région HSD, la courbe représentant la variation thermique de l'aimantation spontanée aura donc une allure analogue à celle que représente les figures 7N ou 7V, tandis que dans les régions ASD et BSH il n'y aura rien de tel, les courbes de variation thermique ayant l'allure familière des courbes relatives au ferromagnétisme ordinaire.

13. Variation de l'aimantation spontanée au voisinage du zéro absolu. — Pour achever cette brève étude, nous examinerons encore l'allure de la variation thermique de l'aimantation spontanée a basse température. A cet égard, il convient de distinguer la région FCE (fig. 2), dans laquelle les deux sous-réseaux sont saturés au zéro absolu, des deux régions ACF et BCE dans lesquelles un seul des sous-réseaux est saturé.

A) *Un seul des sous-réseaux est saturé.* — Prenons par exemple la région ACF où seul le sous-réseau B est saturé. Au zéro absolu, la

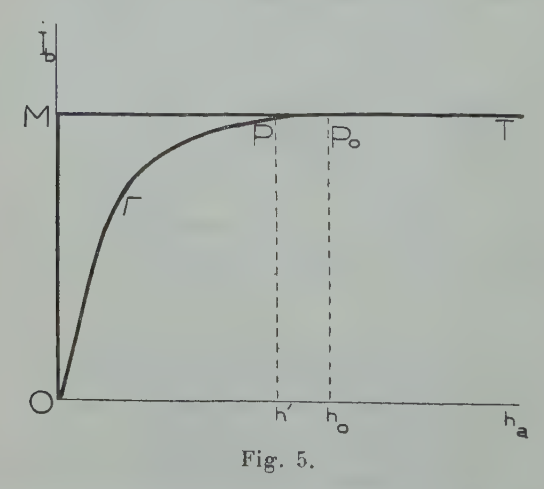


Fig. 5.

courbe d'aimantation correspondant à ce sous-réseau est OMT (fig. 5) et P_0 est le point représentatif de son aimantation sous l'action du

champ moléculaire h_0. A une température T voisine du zéro absolu, la courbe d'aimantation se déforme et vient en Γ avec une pente initiale qui est de l'ordre de $1/T$. Le champ moléculaire prend d'autre part une certaine valeur h' voisine de h_0, de sorte que le point représentatif de l'aimantation vient en P : les variations de l'aimantation spontanée de ce sous-réseau B sont ainsi au moins du second ordre en T, ou en $h_0 - h'$, à cause de la proximité de la courbe Γ avec son asymptote, et sont négligeables devant les variations de l'aimantation spontanée du sous-réseau A, comme nous allons le voir.

En effet, au zéro absolu, la courbe d'aimantation correspondant à

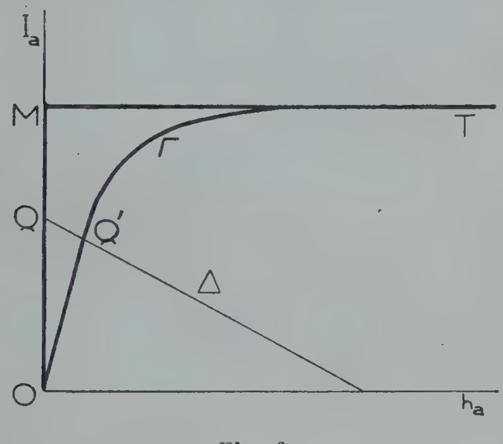


Fig. 6.

celui-ci est la courbe OMT (fig. 6) ; d'autre part, le champ moléculaire agissant sur ce sous-réseau est donné, d'après la formule (10), par :

$$h_a = n(\mu\mathfrak{J}_b + \alpha\lambda\mathfrak{J}_a), \tag{37}$$

où α est essentiellement négatif, car nous sommes dans la région ACF, et où $\mathfrak{J}_b$ est pratiquement constant et égal à M comme nous l'avons constaté plus haut. L'équation (37) est représentée sur la figure 6 par une droite Δ qui coupe la courbe OMT en un point Q dont l'ordonnée $OQ = -\frac{\mu}{\lambda\alpha} M$ représente l'aimantation du sous-réseau A au zéro absolu. A une température T voisine de 0, la courbe d'aimantation vient en Γ ; $\mathfrak{J}_b$ reste à peu près constant, de sorte que le nouveau point représentatif de l'aimantation spontanée du sous-réseau A vient en Q' : on voit ainsi que l'aimantation spontanée du sous-réseau A subit une baisse qui est de l'ordre de T :

$$\mathfrak{J}_a = \mathfrak{J}_{a0}(1 - cT + \ldots). \tag{38}$$

Ainsi l'aimantation spontanée partielle de celui des deux sous-réseaux qui n'est pas saturé commence par diminuer linéairement avec la température. On en déduit que dans les régions ACF et BSH, dans lesquelles l'aimantation spontanée partielle du sous-réseau non saturé est inférieure en valeur absolue à l'aimantation spontanée partielle du sous-réseau saturé, l'aimantation spontanée totale $\mathfrak{I}_s$

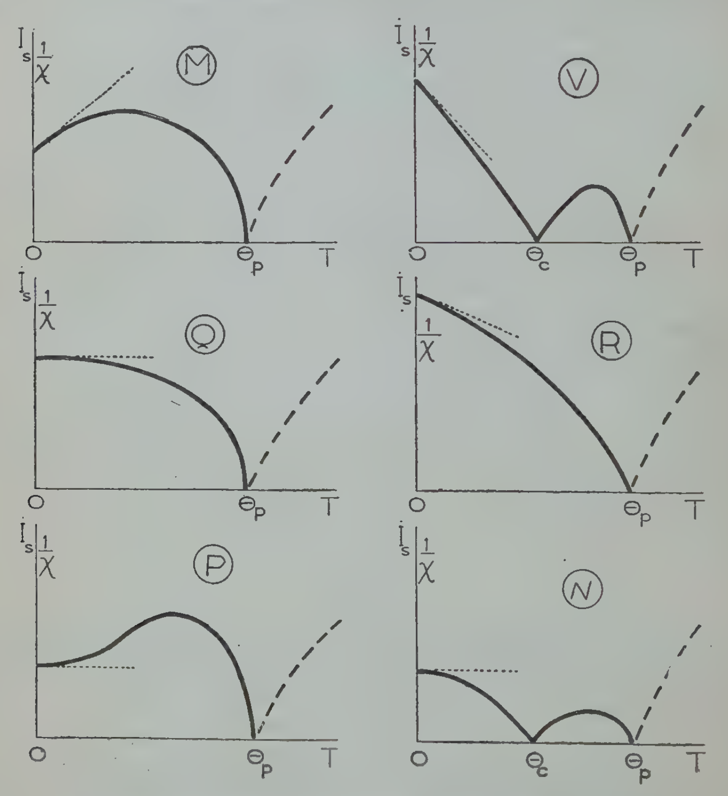


Fig. 7. — Principaux types schématiques possibles de lois d'aimantation (variations thermiques de l'aimantation spontanée et de l'inverse de la susceptibilité).

commence par croître linéairement avec la température de sorte que qualitativement les courbes de variation thermique de l'aimantation spontanée résultante ont l'allure donnée par la figure 7M.

Au contraire, dans la région ECSH, l'aimantation spontanée partielle du sous-réseau non saturé est supérieure en valeur absolue à l'aimantation spontanée partielle du sous-réseau saturé, de sorte que

l'aimantation spontanée totale commence par décroître avec la température ; les courbes présentent l'allure des figures 7R et 7V.

B) *Les deux sous-réseaux sont saturés.* — Les deux aimantations spontanées partielles sont infiniment voisines de la saturation de sorte qu'on peut adopter pour la fonction de Brillouin l'expression approchée suivante :

$$B_j[z] = 1 - \frac{1}{j} e^{-\frac{z}{j}}. \qquad (39)$$

D'autre part, les champs moléculaires ont des valeurs infiniment voisines de leur valeur au zéro absolu soit $Mn(\lambda\alpha + \mu)$ pour les ions A et $Mn(\mu\beta + \lambda)$ pour les ions B. On peut donc écrire :

$$\mathfrak{J}_s = M\left[\mu - \lambda + \frac{\lambda}{j} \exp.\left\{-\frac{Mn(\lambda\alpha + \mu)}{RT}\right\} - \frac{\mu}{j} \exp.\left\{-\frac{Mn(\mu\beta + \lambda)}{RT}\right\}\right]. \qquad (40)$$

L'approche à la saturation en fonction de T dépend donc des deux exponentielles qui figurent au second membre et qui possèdent des coefficients de signes contraires. Pour des valeurs très petites de T, le terme le plus grand en valeur absolue est celui dont l'argument de l'exponentielle est le plus petit en valeur absolue. Ces deux arguments sont égaux pour :

$$\lambda\alpha + \mu = \mu\beta + \lambda. \qquad (41)$$

Cette équation représente dans le plan (α, β) l'équation de la droite CK (fig. 2) passant par le point C, par le point K $(\alpha = 1, \beta = 1)$ et parallèle à la droite SD. On en déduit aisément que dans la région FCK l'aimantation spontanée *croît avec la température*, au voisinage du zéro absolu (cf. fig. 7P), tandis que dans la région KCE l'aimantation spontanée *décroît avec la température* (cf. fig. 7Q ou 7N) : mais, dans les deux cas, la tangente au zéro absolu doit être horizontale.

14. Allure comparée de la variation thermique de l'aimantation spontanée des ferromagnétiques normaux et des ferrimagnétiques dans la région FCE. — La droite CK, définie par le paragraphe précédent, jouit en outre d'une propriété remarquable : lorsque le point représentatif $M(\alpha, \beta)$ est situé sur cette droite, la variation thermique de l'aimantation spontanée est identique à celle d'un ferromagnétique simple normal. En effet, en désignant par r la valeur commune de $\alpha\lambda + \mu$ et de $\beta\mu + \lambda$ on s'aperçoit que les deux équations (24) ont une solution donnée par $\mathfrak{J}_{as} = \mathfrak{J}_{bs} = \mathfrak{J}'$ où $\mathfrak{J}'$ est fourni par la relation implicite :

$$\mathfrak{J}' = MB_j\left[\frac{Mnr\mathfrak{J}'}{RT}\right]. \qquad (42)$$

L'aimantation spontanée résultante $\mathfrak{J}_s = \mu\mathfrak{J}_{bs} - \lambda\mathfrak{J}_{as} = (\mu - \lambda)\mathfrak{J}'$ est proportionnelle à $\mathfrak{J}'$ qui, comme le montre l'équation (42), peut être

considérée comme l'aimantation spontanée d'un ferromagnétique normal de coefficient de champ moléculaire égal à nr.

Dans la région FCK du plan (α, β), les courbes réduites [1] représentant la variation thermique de l'aimantation spontanée sont situées *au-dessus* de la courbe du ferromagnétique normal tandis que dans la région KCE elles sont situées *au-dessous*.

15. Les différents types possibles de lois d'aimantation. — Pour résumer les résultats acquis dans les paragraphes précédents, nous sommes amenés ainsi à distinguer six types principaux de variation thermique de l'aimantation spontanée, suivant l'allure de cette variation à basse température et suivant l'existence éventuelle d'une température de compensation, inférieure au point de Curie, à laquelle l'aimantation spontanée est nulle par compensation exacte des aiman-

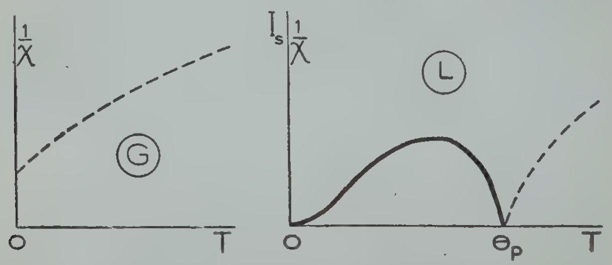


Fig. 8. — En G, variation thermique de l'inverse de la susceptibilité correspondant à des points (α, β) situés du côté négatif de la branche d'hyperbole ASB. En L, type particulier de loi d'aimantation correspondant à $\lambda = \mu = 0{,}5$ et à $\varepsilon = -1$ (cf. § 16).

tations spontanées partielles des deux sous-réseaux. Ces différents types de variation sont représentés schématiquement par la figure 7 et sont repérés par les mêmes lettres que celles qui figurent dans le tableau I et qui indiquent, dans la figure 2, les régions du plan (α, β) où ces types sont observables. Ces 6 types de variation correspondent à la région du plan (α, β) située, par rapport à l'arc d'hyperbole ASB, du même côté que l'origine O. De l'autre côté, il y a toujours paramagnétisme, c'est le type G avec une simple variation hyperbolique de $1/\chi$ dans tout l'intervalle des températures (fig. 8G).

Naturellement pour d'autres couples de valeurs de λ et de μ, les droites qui limitent les différentes régions du plan (α, β) prennent des positions différentes, à l'exception de la droite SH qui est fixe, de sorte que l'extension relative des différentes régions varie.

[1] C'est-à-dire les courbes qui représentent l'aimantation réduite $\mathfrak{J}_s/\mathfrak{J}_{s0}$ en fonction de la température réduite $T : \theta_p$.

Il conviendrait de compléter cette étude par l'examen des transitions entre les différents types de lois. Nous ne le ferons pas car l'intérêt en serait assez mince pour l'instant.

B. — L'antiferromagnétisme ($\varepsilon = -1$; $\lambda = \mu$).

16. — Les deux coefficients λ et μ sont égaux. — Jusqu'ici on a supposé λ inférieur à μ. Lorsque λ est supérieur à μ, on retombe dans le cas précédent en permutant α et β. Il reste donc à examiner le cas $\lambda = \mu = 0{,}5$ correspondant au partage égal des ions magnétiques entre les deux sous-réseaux. Dans ce cas, les deux droites CK et SD vien-

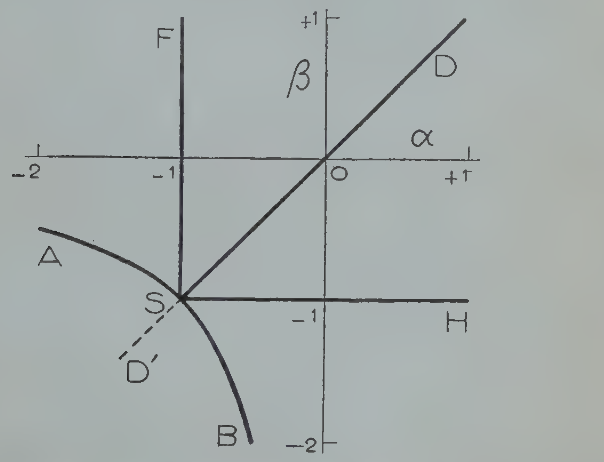


Fig. 9. — Diagramme pour déterminer, en fonction de α et de β, les différents types de lois d'aimantation relatifs à des interactions négatives entre les sous-réseaux et à des valeurs égales de λ et de μ (cf. § 16).

nent se confondre avec la première bissectrice tandis que la droite CE vient en SH. On obtient ainsi le diagramme de la figure 9. Dans les deux régions ASF ou BSH, les courbes d'aimantation spontanée sont du type M avec une aimantation spontanée au zéro absolu égale à $\frac{M}{2}\left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)$ ou à $\frac{M}{2}\left(1 + \frac{1}{\beta}\right)$. Dans le quadrant FSH au contraire, l'aimantation spontanée au zéro absolu est toujours *nulle* par compensation des aimantations spontanées partielles des deux sous-réseaux. Une aimantation spontanée apparaît ensuite par élévation de température, pourvu que α soit différent de β, et on obtient le type L représenté par la figure 8L.

Enfin, si α est égal à β, c'est-à-dire si le point M est situé sur la droite SD, l'aimantation spontanée reste toujours nulle, quelle que soit la température, car les aimantations spontanées partielles des sous-réseaux, tout en décroissant toutes les deux continuellement avec la température, restent cependant toujours égales et opposées : on reconnaît là les propriétés essentielles de l'*antiferromagnétisme* qui ont fait l'objet des travaux théoriques de Néel (1), de Bitter (2) et de Van Vleck (3). Il existe une seule différence qui ne se répercute d'ailleurs pas sur les propriétés magnétiques : ici les deux sous-réseaux sont en principe cristallographiquement différents tandis que dans les antiferromagnétiques faisant l'objet des études citées plus haut, les deux sous-réseaux sont fictifs et s'obtiennent en partageant, entre deux catégories différentes, des sites primitivement identiques, de manière à faire figurer le plus grand nombre possible d'interactions négatives sous forme d'interactions entre les deux sous-réseaux.

Remarque. — Il est à remarquer qu'il existe dans les antiferromagnétiques au moins deux configurations macroscopiquement indiscernables : par exemple on peut attribuer le spin + au sous-réseau A et le spin — au sous-réseau B ou faire l'inverse. Au lieu de supposer que la substance possède l'une ou l'autre de ces configurations il est probablement plus exact d'imaginer qu'elles existent simultanément avec le même poids de sorte qu'en l'absence de champ extérieur le moment magnétique moyen d'un atome quelconque soit toujours nul.

17. Cas de l'antiferromagnétisme ($\lambda = \mu = 0{,}5$; $\alpha = \beta$). — Reprenons rapidement l'étude de ce cas particulier important. Les équations (14) à (17) donnent comme valeur de la susceptibilité paramagnétique :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T}{C} + \frac{n}{2}(1 - \alpha). \qquad (43)$$

On obtient une droite de Weiss qui s'extrapole pour $\frac{1}{\chi} = 0$ jusqu'en un point θ_a :

$$\theta_a = -\frac{nC}{2}(1 - \alpha). \qquad (44)$$

(1) Néel. *Ann. de Physique*, 1932, **17**, 5 : *J. de Physique*, 1932, **3**, 160 ; *Ann. de Physique*, 1936, **5**, 232 ; *C. R. Ac. Sc.*, 1936, **203**, 304.
(2) F. Bitter. *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 79.
(3) J. H. van Vleck. *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 85.

Mais la loi (43) n'est valable que jusqu'au point de Curie θ_p défini par la relation (20) et qui s'écrit ici [1] :

$$\theta_p = \frac{nC}{2}(1 + \alpha). \tag{45}$$

En ce point, $\frac{1}{\chi}$ est égal à n.

Au dessous de cette température, les deux sous-réseaux prennent des aimantations spontanées partielles $\vec{\mathfrak{J}}_{as}$ et $-\vec{\mathfrak{J}}_{as}$ égales et opposées. Les deux équations (22) se fondent alors en une seule :

$$\mathfrak{J}_{as} = MB_j\left[\frac{Mn(\alpha + 1)\mathfrak{J}_{as}}{2RT}\right] \tag{46}$$

qui permet de déterminer $\mathfrak{J}_{as}$. *L'aimantation spontanée résultante est nulle* de sorte qu'au-dessous du point θ_p la substance n'est pas ferromagnétique, mais reste paramagnétique comme nous allons le voir. Cependant, à cause de l'existence des aimantations spontanées partielles, elle doit présenter celles des anomalies des ferromagnétiques qui dépendent d'une puissance paire de l'aimantation spontanée comme les anomalies de chaleur spécifique ou les anomalies de dilatation : en particulier la chaleur spécifique subira une discontinuité au point θ_p.

18. Calcul de la susceptibilité au-dessous du point de Curie. — Les deux aimantations spontanées partielles sont parallèle et antiparallèle à une certaine direction commune Δ. Supposons d'abord nulle l'énergie magnéto-cristalline de couplage des aimantations spontanées partielles avec le réseau cristallin ; la direction Δ tourne alors librement par rapport aux axes du cristal. On montre alors [2] qu'en appliquant un champ H au système, la direction Δ s'oriente perpendiculairement à H, tandis que les deux vecteurs antiparallèles tournent légèrement l'un par rapport à l'autre en donnant naissance à une composante proportionnelle au champ. La susceptibilité est indépendante de la température et égale à $1 : n$:

$$\frac{1}{\chi} = n, \tag{47}$$

c'est-à-dire précisément égale à la susceptibilité donnée par la formule (43) au point θ_p. L'ensemble de la courbe $(1/\chi, T)$ est représenté par la figure 10A.

Cependant, dans le cas bien plus probable *a priori* où existe une énergie magnétocristalline (cf. § 19) du même ordre de grandeur que

[1] Dans la littérature sur l'antiferromagnétisme, on désigne aussi ce point de Curie sous le nom de *point de transition* et on l'écrit θ_λ.

[2] L. Néel. *C. R. Ac. Sc.*, 1936, **203**, 304.

dans les ferromagnétiques, la direction Δ reste alors fixe par rapport aux axes cristallins, tout au moins tant que H reste assez petit. Il existe donc des portions de la substance dans lesquelles la direction Δ est parallèle au champ H. Dans ce cas, comme l'a montré Bitter [1], l'aimantation spontanée partielle qui est orientée dans le sens du champ subit un accroissement $\delta\mathfrak{J}_{as}$, tandis que l'autre aimantation spontanée qui est orientée en sens inverse, subit, en valeur absolue, une diminution $\delta\mathfrak{J}_{as}$. On trouve aisément que $\delta\mathfrak{J}_{as}$ est solution de l'équation :

$$\mathfrak{J}_{as} + \delta\mathfrak{J}_{as} = \mathrm{MB}_j\left[\frac{2\mathrm{MH} + \mathrm{M}n(\alpha + 1)\mathfrak{J}_{as} + \mathrm{M}n(\alpha - 1)\delta\mathfrak{J}_{as}}{2\mathrm{RT}}\right], \qquad (48)$$

où $\mathfrak{J}_{as}$ a été défini par l'équation (45). La portion considérée de la substance prend ainsi dans la direction du champ une certaine

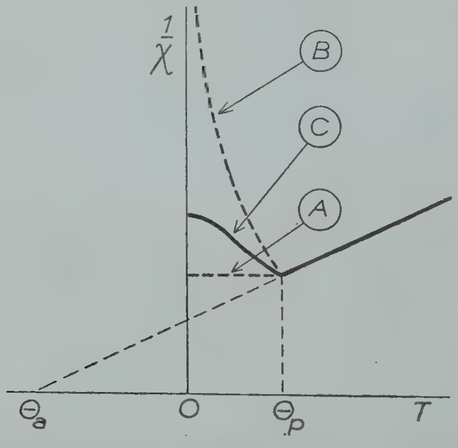


Fig. 10. — Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité pour les antiferromagnétiques. En A, la direction d'antiparallélisme est perpendiculaire au champ appliqué ; en B, elle lui est parallèle ; en C, elle est distribuée au hasard.

aimantation $\delta\mathfrak{J}_{as}$ proportionnelle à H. La susceptibilité correspondante, nulle au zéro absolu croît et tend vers n quand T tend vers θ_p, comme le représente schématiquement la figure 10B. Pour obtenir la susceptibilité de l'ensemble de la substance, avec répartition au hasard des orientations de Δ, il faut [2] faire la moyenne des deux courbes tracées, avec le poids 2 pour le cas où Δ est perpendiculaire

(1) F. Bitter. *Phys. Rev.*, 1938, **54**, 79.
(2) J. H. van Vleck. *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 85.

à H et le poids 1 pour le cas où Δ est parallèle à H. On obtient la courbe C tracée sur la figure 10. On remarque notamment que la susceptibilité au zéro absolu χ_0 est égale aux 2/3 de la susceptibilité χ_p en θ_p.

On connaît un certain nombre d'antiferromagnétiques dont la susceptibilité varie comme l'indique la figure 10C, citons MnO, FeO, FeF_2, MnF_2 étudiés par Bizette et Tsai [1]. Nous en dirons quelques mots plus loin (cf. §§ 36 et 37). Les valeurs correspondantes du rapport $\chi_0 : \chi_p$ sont données dans le tableau XI. Elles varient de 0,69 à 0,82 ; elles sont donc systématiquement plus grandes que la valeur théorique 0,67. Cette discordance est peut-être due aux fluctuations du champ moléculaire qui ont été négligées dans la théorie donnée ici.

19. Les domaines élémentaires des antiferromagnétiques. — La direction d'antiparallélisme Δ joue pour les antiferromagnétiques le même rôle que la direction d'aimantation spontanée pour les ferromagnétiques. En particulier puisque dans un ferromagnétique les énergies de couplage avec le réseau cristallin, dites énergies magnétocristallines, ne dépendent que de la *direction* de l'aimantation spontanée et non pas de son sens, il en résulte que dans les antiferromagnétiques la direction d'antiparallélisme, qui n'est en somme que la direction de deux aimantations spontanées de sens opposés, est couplée avec le réseau cristallin exactement de la même façon qu'une simple direction d'aimantation spontanée. Les formules qui donnent l'énergie de couplage, en fonction des cosinus directeurs α, β, γ de la direction d'antiparallélisme, sont donc les mêmes que les formules familières du ferromagnétisme relatives à l'énergie magnétocristalline et les coefficients K qui y figurent doivent être du même ordre de grandeur que pour les ferromagnétiques.

Il existe, en particulier, un certain nombre de directions d'énergie minimum que nous appellerons les *directions privilégiées*. Il est à prévoir qu'un antiferromagnétique doit se subdiviser au-dessous de son point de transition en domaines élémentaires analogues aux domaines de Weiss, à l'intérieur desquels la direction d'antiparallélisme est dirigée suivant une même direction privilégiée. Les différents domaines élémentaires sont séparés les uns des autres par des régions de transition à l'intérieur desquelles la direction d'antiparallélisme tourne graduellement : elles sont donc analogues aux parois de Bloch ; leur théorie est la même et par conséquent, leur épaisseur et leur énergie superficielle sont du même ordre de grandeur, soit respectivement 0,1 micron et quelques ergs par centimètre carré,

(1) Cf. H. Bizette. *Ann. Pysique*, 12e série, 1, 1946, 223, pour la bibliographie.

que l'épaisseur et l'énergie des parois de Bloch des ferromagnétiques.

Cependant les phénomènes observables se présentent d'une manière essentiellement différente car il faut considérer les antiferromagnétiques comme des ferromagnétiques à aimantation spontanée variable et proportionnelle au champ magnétique appliqué H. C'est donc en étudiant les variations en fonction du champ de la susceptibilité $\mathfrak{J}/H$ d'un antiferromagnétique qu'on doit trouver des analogies avec les courbes qui représentent les variations avec le champ de l'aimantation des ferromagnétiques : par exemple des variations de la susceptibilité rémanente des antiferromagnétiques doivent correspondre aux variations de l'aimantation rémanente des ferromagnétiques.

Les antiferromagnétiques doivent donc présenter des variations de susceptibilité et des phénomènes d'hystérésis, liés d'une part à des rotations réversibles des directions d'antiferromagnétisme et d'autre part à des déplacements réversibles et irréversibles des parois de séparation entre les domaines élémentaires. Une différence essentielle vient de ce que les énergies qui provoquent ces phénomènes sont par centimètre cube de l'ordre de $\chi_0 H^2$ pour les antiferromagnétiques, en désignant par χ_0 la susceptibilité au zéro absolu, tandis qu'elles sont de l'ordre de grandeur de $\mathfrak{J}_s H$ pour les ferromagnétiques. On en déduit donc que les déplacements de paroi, qui dans un ferromagnétique à peu près pur se manifestent dans des champs de 1 à 10 gauss, apparaîtront ici dans des champs de 3 000 à 10 000 gauss [1], tandis que les rotations, qui se produisent en 100 et 1 000 gauss dans les ferromagnétiques, ne doivent se produire ici qu'entre 30 000 et 100 000 gauss. Ces chiffres ne sont donnés naturellement que pour fixer les ordres de grandeur.

C'est sans doute à une interprétation de ce genre qu'il faut rattacher les variations de susceptibilité avec le champ magnétique observées par Bizette et Tsaï sur des antiferromagnétiques au-dessous de leur point de transition, tels que MnO et MnF_2. Cependant, les données expérimentales sont encore trop fragmentaires pour qu'il soit intéressant pour l'instant de développer à leur propos une théorie systématique.

C. — Les interactions entre sous-réseaux différents sont positives ($A_{ab} > 0$; $\varepsilon = +1$).

20. Propriétés paramagnétiques. — L'étude des formules (10) et (11) montre qu'on passe du cas où ε est égal à -1 au cas où il est égal à $+1$ en remplaçant dans ces formules n, α et β respectivement par

(1) On a pris pour base de comparaison, pour 1 cm³ : $\mathfrak{J}_s = 1\,700$ et $\chi_0 = 300.10^{-6}$.

$-n$, $-\alpha$ et $-\beta$. En particulier, les calculs du § 6 sont valables et l'expression de l'aimantation paramagnétique en fonction du champ, s'écrit sous la forme suivante remplaçant l'équation (13) :

$$\vec{\mathfrak{J}} = \frac{T^2 - nC(\lambda\alpha + \mu\beta)T + n^2C^2\lambda\mu(\alpha\beta - 1)}{T + nC\lambda\mu(2 - \alpha - \beta)} \vec{H}. \quad (49)$$

Naturellement, l'expression générale de $1/\chi$ en fonction de T garde la forme (14), mais les coefficients de cette formule sont maintenant donnés par les formules suivantes :

$$\frac{1}{\chi_0} = -n(2\lambda\mu + \lambda^2\alpha + \mu^2\beta), \quad (50)$$

$$\sigma = n^2C\lambda\mu[\lambda(1-\alpha) - \mu(1-\beta)]^2, \quad (51)$$

$$\theta = -nC\lambda\mu(2 - \alpha - \beta). \quad (52)$$

21. Propriétés ferromagnétiques. — Lorsque les sous-réseaux possèdent des aimantations spontanées, le fait de changer le signe de A_{ab}

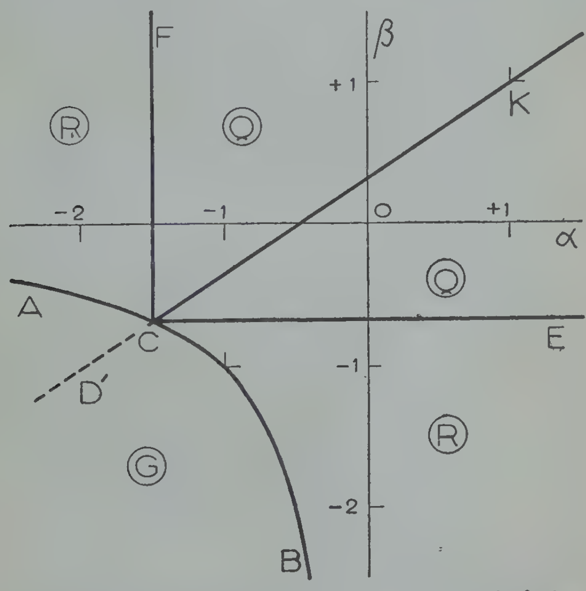


Fig. 11. — Diagramme donnant, en fonction de α et de β, les différents types possibles de lois d'aimantation, pour des interactions positives entre les sous-réseaux ($\varepsilon = +1$). La figure est tracée pour $\frac{\lambda}{\mu} = \frac{2}{3}$.

change simplement l'orientation relative des deux aimantations spontanées partielles. Dans le cas présent, l'aimantation spontanée résul-

tante $\mathfrak{J}_s$ devient alors la *somme* des aimantations spontanées partielles de sorte que l'équation (25) qui définit $\mathfrak{J}_s$ est remplacée par :

$$\mathfrak{J}_s = \lambda \mathfrak{J}_{as} + \mu \mathfrak{J}_{bs} \tag{53}$$

mais les équations (24) restent valables, de sorte que les valeurs de $\mathfrak{J}_{as}$ et de $\mathfrak{J}_{bs}$ ne dépendent pas du signe de A_{ab}, toutes choses égales d'ailleurs.

En particulier, le point de Curie d'ordre θ_p, considéré comme le point d'annulation des aimantations spontanées partielles, est toujours donné par la formule (20), *quel que soit le signe de* A_{ab}.

La discussion des propriétés générales du système, pour une valeur donnée de λ, en fonction de α et β, résulte immédiatement d'une transposition des résultats des §§ 11 à 15. Le plan (α, β) est divisé en quatre régions (fig. 11) par la branche négative ACB de l'hyperbole $\alpha\beta = 1$ et les deux demi-droites CE, d'équation $\beta = -\lambda : \mu$, et CF d'équation $\alpha = -\mu:\lambda$. Du côté négatif de ACB, la substance est toujours paramagnétique ; du côté positif, elle devient ferromagnétique au-dessous d'une certaine température θ_p, donnée par l'équation (20). Pour chaque région du plan, les valeurs des aimantations spontanées partielles et de l'aimantation spontanée résultante, ainsi que les types de lois d'aimantation correspondant aux diagrammes de la figure 7, sont données dans le tableau II. On remarquera que dans la région FCE, l'aimantation spontanée résultante est égale à la saturation absolue M.

TABLEAU II

Région du plan	Solution d'énergie minimum cf. § 11	$\frac{\mathfrak{J}_{as}}{M}$	$\frac{\mathfrak{J}_{bs}}{M}$	$\frac{\mathfrak{J}_s}{M}$	Type de loi d'aimantation
GACB	I	toujours paramagnétique			G
ACF	IV	$-\frac{\mu}{\lambda\alpha}$	1	$\mu\left(1-\frac{1}{\alpha}\right)$	R
FCE	II	1	1	1	Q
ECB	III	1	$-\frac{\lambda}{\mu\beta}$	$\lambda\left(1-\frac{1}{\beta}\right)$	R

22. Validité éventuelle de la loi du paramagnétisme de Weiss. — Pour que la loi de paramagnétisme (14) prenne la forme de la loi de Weiss, le coefficient σ doit être nul, soit :

$$\lambda(1-\alpha)=\mu(1-\beta). \tag{54}$$

Pour une valeur donnée de λ, cette équation représente la droite D′CK (fig. 11) passant par le point $C(\alpha=-\mu:\lambda;\ \beta=-\lambda:\mu)$ et le point fixe $K(\alpha=\beta=1)$. Ainsi, lorsque le point représentatif $M(\alpha, \beta)$ est situé sur cette droite, $1:\chi$ est une fonction linéaire de la température. Dans la région ferromagnétique, c'est-à-dire si le point M est sur la demi-droite CK, la substance jouit en outre d'une propriété remarquable : $\mathfrak{J}_{as}$ et $\mathfrak{J}_{bs}$ sont égaux de sorte que l'aimantation spontanée résultante est solution d'une équation du type (42). En coordonnées réduites $\mathfrak{J}_s : M$, $T:\theta$, la courbe représentant la variation thermique de l'aimantation spontanée est donc identique à celle d'un ferromagnétique normal. Quand M est en dehors de cette droite, la courbe d'aimantation spontanée est au-dessous de la courbe correspondant au ferromagnétique normal.

DEUXIÈME PARTIE

INTERPRÉTATION DES DONNÉES EXPÉRIMENTALES

A. — Les ferrites.

23. Le rôle des fluctuations du champ moléculaire; les deux points de Curie. — Il s'agit maintenant de comparer la théorie développée plus haut aux résultats expérimentaux relatifs aux propriétés magnétiques des *ferrites*. Occupons-nous en premier lieu des propriétés paramagnétiques pour lesquelles nous possédons les données expérimentales les plus complètes et les plus précises, grâce aux travaux de Mlle Serres [1]. La théorie a montré que la susceptibilité magnétique, rapportée à l'ion-gramme de fer ferrique, s'exprimait en fonction de la température absolue T, par la formule :

$$\frac{1}{\chi}=\frac{T}{C}+\frac{1}{\chi_0}-\frac{\sigma}{T-\theta}, \tag{14}$$

où χ_0, σ, θ sont des constantes et C est la constante de Curie atomique de l'ion ferrique, soit sensiblement 4,4. Un examen sommaire permet de constater qu'une telle formule ne permet de représenter les résultats expérimentaux qu'à la condition de laisser de côté les résultats obtenus au voisinage immédiat du point de Curie ferromagnétique de la substance étudiée.

(1) A. Serres. *Ann. de Physique*, 1932, **17**, 5.

A priori, une telle constatation n'a rien de surprenant. On sait, en effet, que dans les substances ferromagnétiques classiques, la théorie du champ moléculaire prévoit que la variation linéaire de l'inverse de la susceptibilité en fonction de la température s'étend depuis le point de Curie jusqu'aux températures les plus élevées, tandis que l'expérience montre que cette variation linéaire ne débute réellement qu'à une centaine de degrés au moins au-dessus du point de Curie. Plus près du point de Curie, la susceptibilité observée est plus faible que la susceptibilité attendue ; ainsi la formule de Weiss :

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_p} \tag{1}$$

n'est valable qu'à une certaine distance au-dessus du point de Curie, tandis que la constante θ_p qui figure dans cette formule, appelée point de Curie paramagnétique, diffère appréciablement du point de Curie expérimental θ_f, ou point de Curie ferromagnétique, défini comme le point de disparition de l'aimantation spontanée. La différence $\theta_p - \theta_f$ est de l'ordre de 20° pour le nickel et de 50° pour le fer. Dans le langage du champ moléculaire, on attribue cette différence aux *fluctuations* de ce champ : cette différence matérialise ainsi l'écart entre l'approximation du champ moléculaire et une théorie rigoureuse. Or, la théorie développée plus haut n'est en somme qu'une généralisation de la théorie du champ moléculaire à des substances de structure cristallographique plus complexe que celle des métaux purs : il faut donc prévoir l'existence d'anomalies analogues à celles des ferromagnétiques ordinaires. En particulier, l'analogue du point de Curie paramagnétique sera la température θ_p à laquelle devient infinie la susceptibilité χ extrapolée au moyen de la formule (14). Il faut donc s'attendre à ce que cette température θ_p soit notablement supérieure à la température θ_f de disparition de l'aimantation spontanée ; la différence $\theta_p - \theta_f$ doit être ici du même ordre de grandeur que pour les métaux purs ferromagnétiques.

24. Calcul des coefficients χ_0, σ et θ d'après les données expérimentales. — Le procédé le plus simple consiste à écrire que l'équation (14) est satisfaite pour trois couples χ_i, T_i de valeurs expérimentales et à résoudre le système des trois équations ainsi obtenues, ce qui ne présente aucune difficulté. Les trois couples devront naturellement être choisis aussi distants que possible les uns des autres, en veillant simplement à prendre le premier couple à une centaine de degrés au-dessus du point de Curie afin d'éviter la région troublée par les fluctuations. Ce procédé présente l'inconvénient de laisser de côté la plupart des points expérimentaux et ne permet ni d'apprécier la précision obtenue, ni de déterminer la limite à partir de laquelle les fluctuations commencent à se faire sentir.

Il est préférable, après avoir au préalable soigneusement tracé la courbe expérimentale dans la région des hautes températures, de

choisir le point (χ_a, T_a) situé à la plus haute température possible et qui soit cependant encore connu avec précision. En retranchant les deux équations (14) correspondant au point (χ_a, T_a) et au point courant (χ, T), on obtient :

$$\frac{1}{\dfrac{\dfrac{1}{\chi_a}-\dfrac{1}{\chi}}{T_a-T}-\dfrac{1}{C}}=\frac{1}{\sigma}(T-\theta)(T_a-\theta). \qquad (55)$$

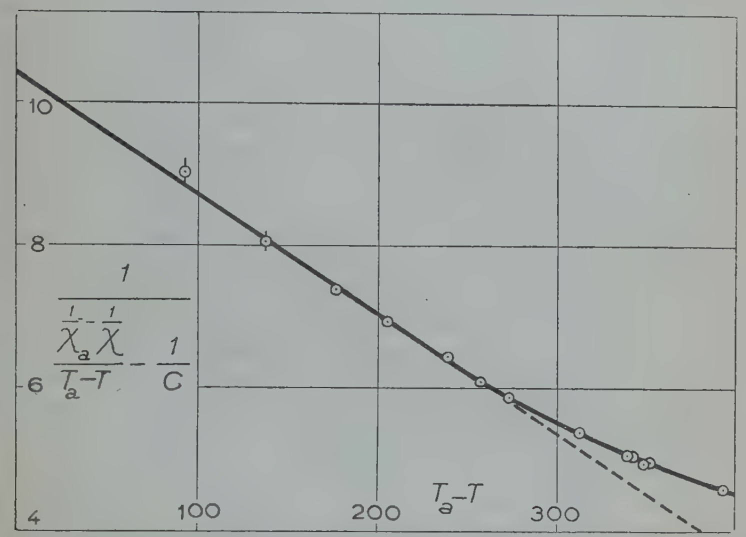


Fig. 12. — Graphique, destiné à déterminer les constantes caractéristiques de l'équation (14), relatif à un ferrite de cadmium ($T_a = 732°$).

En représentant $y = 1 : \left[\dfrac{\dfrac{1}{\chi_a}-\dfrac{1}{\chi}}{T_a-T}-\dfrac{1}{C}\right]$ en fonction de $x = T_a - T$, on obtient une droite dont les intersections avec les axes des abscisses et des ordonnées fournissent respectivement $T_a - \theta$ et $(T_a - \theta)^2 : \sigma$. On détermine ainsi σ et θ. En reportant ces valeurs de σ et de θ dans (14) on obtient alors autant de déterminations de $1 : \chi_0$ qu'il y a de couples χ, T de valeurs expérimentales ; on prend la moyenne et on apprécie en même temps la dispersion des mesures par rapport à la courbe calculée.

A titre d'exemple, nous avons reproduit sur la figure 12 la droite en question relative à une variété de ferrite de cadmium étudiée par Mlle Serres [1]. On notera au voisinage de $T - T_a = 300°$ l'apparition des écarts dus aux fluctuations.

[1] Il s'agit de Fe_2O_3CdO, Ip (A. Serres. *Ann. de Physique*, 1932, **17**, 53 ; Cf. Tableau XXIV, 72 ; $T_a = 732°$).

25. Résultats de l'étude des données expérimentales sur les ferrites. — Le tableau III donne les valeurs de χ_0, σ et θ correspondant à un certain nombre de ferrites étudiés par Mlle Serres; on y a indiqué également l'intervalle de validité de la formule (14). Dans les sixième et septième colonnes sont reportées les valeurs du point de Curie paramagnétique θ_p et du point de Curie ferromagnétique θ_f, quand celui-ci est connu. Les différences $\theta_p - \theta_f$ sont de 40° à 60°, dans les cas où la précision est la meilleure, donc bien de l'ordre de grandeur attendu.

Pour apprécier la précision avec laquelle une formule du type (14) représente les résultats expérimentaux, nous avons, dans les tableaux IV, V et VI, comparé aux valeurs expérimentales les valeurs calculées par la formule (14), avec les valeurs des constantes χ_0, σ et θ indiquées dans le tableau III. Dans la dernière colonne de ces tableaux, on a indiqué les différences relatives, en pour cent, entre ces deux valeurs. On a choisi, pour cette comparaison, les substances pour lesquelles on disposait des mesures les plus nombreuses et de l'intervalle de température le plus étendu. Les tableaux font bien ressortir la température au-dessous de laquelle commencent à apparaître des écarts à la formule (14), provoqués par les fluctuations du champ moléculaire. Au-dessus de cette température, la formule représente les résultats expérimentaux avec une précision de quelques millièmes, comparable à celle des mesures. Ainsi, dans le domaine paramagnétique, la théorie proposée permet d'interpréter complètement la forme des courbes expérimentales.

TABLEAU III

Constantes de la loi du paramagnétisme, relatives à quelques ferrites étudiés par Mlle Serres.

Substance	$\frac{1}{\chi_0}$	σ	θ	Intervalle de validité de la loi (14)	θ_p	θ_f	$\theta_p - \theta_f$
Fe_2O_3MgO I . . .	296,7	14 700	601,8	420-720° C	635° K	588° K	47°
Fe_2O_3MgO II . .	259,3	2 486	705,2	480-720	711	612 ?	99 ?
Fe_2O_3PbO *a* . . .	298,2	10 610	750,0	550-720	772	708	64
Fe_2O_3PbO *b* . . .	305,8	19 630	708,6	550-750	750	?	
Fe_2O_3CuO . . .	292,7	9 970	744,1	530-710	766	728	38
Fe_2O_3NiO . . .	239,9	10 600	881,0	680-740	905	863	42
Fe_2O_3CdO I_f . .	139,8	18 600	555,3	450-750	622	523 ?	99 ?
Fe_2O_3CdO I_p . . .	158,7	37 100	384,0	450-750			
$2Fe_2O_3$, CuO, ZnO .	291,5	79 200	366,7	400-710			
$4Fe_2O_3$, CuO, 3ZnO .	238,4	223 000	— 419	370-700			
Fe_2O_3ZnO . . .	197,0	300 000	— 1 210	30-700			

TABLEAU IV

Fe_2O_3MgO, I

T °K	$\frac{1}{\chi_m}$ calc.	$\frac{1}{\chi_m}$ obs.	diff. pour cent
722,1	485,5	481,0	0,9
651,6	461,3	460,8	0,1
607,1	443,9	444,0	0,0
598,4	440,2	439,9	0,1
583,0	433,4	432,9	0,0
573,2	428,9	428,8	0,0
558,8	421,8	421,9	0,0
544,4	414,3	414,1	0,0
521,6	401,1	400,6	0,1
497,5	384,7	385,2	— 0,1
489,0	378,1	378,7	— 0,2
474,4	365,6	366,4	— 0,2
463,7	355,1	355,9	— 0,2
447,9	337,1	336,6	0,1
422,8	298,5	301,6	— 1,0
400,0	243,2	259,5	— 6,7

TABLEAU V

Fe_2O_3PbO

T °K	$\frac{1}{\chi_m}$ calc.	$\frac{1}{\chi_m}$ obs.	diff. pour cent
747,5	474,8	474,6	0,0
718,7	461,9	462,3	— 0,1
704,1	454,8	455,6	— 0,2
686,1	445,4	445,8	— 0,1
665,6	433,8	434,8	— 0,2
646,4	421,7	422,1	— 0,1
644,0	420,0	420,3	— 0,1
633,1	412,3	412,0	0,1
620,8	402,9	401,9	0,2
612,7	396,3	395,9	0,1
592,7	377,5	377,5	0,0
578,4	361,8	360,6	0,3
561,7	339,8	339,3	0,1
546,7	315,4	317,8	— 0,8
524,7	266,8	280,0	— 5,0

TABLEAU VI

Fe_2O_3CdO

T °K	$\frac{1}{\chi_m}$ calc.	$\frac{1}{\chi_m}$ obs.	diff. pour cent
732,0	327,3	327,3	0,0
638,8	295,1	295,8	— 0,2
594,9	279,0	279,1	0,0
555,4	263,1	263,1	0,0
528,4	251,7	251,7	0,0
494,0	236,4	236,2	0,1
476,1	228,1	227,1	0,4
459,7	220,0	219,1	0,4
420,3	199,2	198,9	0,1
394,1	183,9	183,9	0,0
390,5	181,7	182,1	— 0,2
382,9	177,0	176,7	0,2
379,9	175,1	176,9	— 1,0
339,5	147,1	152,5	— 3,7
289,4	104,2	117,6	— 12,8

26. Calcul des valeurs des coefficients caractéristiques α, β **et** n. — Pour aller plus loin, il s'agit maintenant de remonter des valeurs de χ_0, σ et θ aux valeurs des quantités α, β, n et λ qui achèvent de définir physiquement la substance qui fait l'objet de la théorie proposée. Nous savons déjà qu'il existe une infinité de solutions puisque le système des équations (15), (16) et (17) ou (50), (51) et (52) ne fournit que trois relations entre ces quatre quantités. Supposons donc que ε soit négatif et calculons α, β et n en fonction des données expérimentales χ_0, σ, θ et de λ comme paramètre. Pour résoudre le système des équations (15), (16) et (17), il est avantageux, pour simplifier l'écriture, de mettre en évidence deux quantités ρ et τ, sans dimensions, définies par les relations :

$$\rho = \left(1 + \frac{C}{\chi_0 \theta}\right)\lambda\mu\,; \qquad \tau = \frac{\eta}{\theta}\sqrt{\lambda\mu C\sigma}, \tag{56}$$

où η est égal à ± 1.

On trouve alors, après avoir éliminé n, deux équations du premier degré en α et β, qui, résolues, donnent :

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \frac{-\rho + \mu(1 - 2\tau)}{\rho + \tau(\mu - \lambda)} \\ \beta &= \frac{-\rho + \lambda(1 + 2\tau)}{\rho + \tau(\mu - \lambda)} \end{aligned}\right\} \tag{57}$$

α et β étant ainsi déterminés, on en déduit n au moyen de l'équation (17).

Les courbes Γ. — Les valeurs possibles de α et de β correspondent dans le plan (α, β) à une courbe composée de deux branches Γ et Γ′, relatives l'une à $\eta = +1$, l'autre à $\eta = -1$. A titre d'exemple, nous avons tracé, sur la figure 13, la courbe relative au ferrite Fe_2O_3CuO ; nous nous sommes bornés à représenter les portions de courbes correspondant aux valeurs de λ inférieures ou égales à 1/2, puisque, d'après la nature physique du problème, le sous-réseau A ne peut contenir au plus que la moitié des ions ferriques. En outre, nous

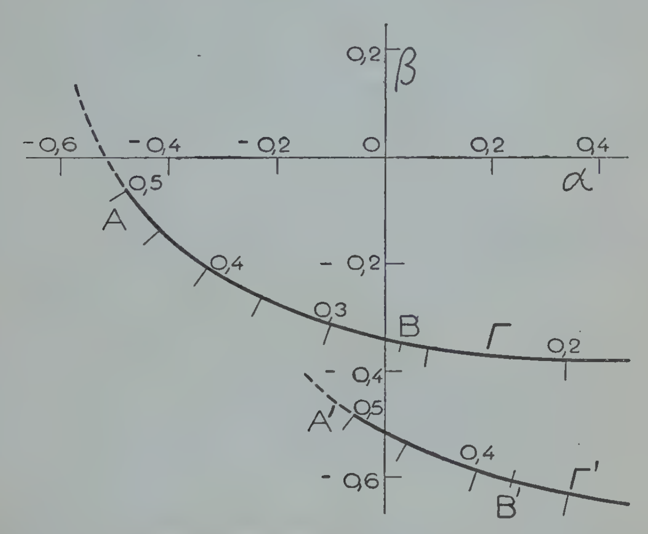


Fig. 13. — Courbes caractéristiques Γ, Γ′ du ferrite de cuivre, cotées suivant les valeurs de λ.

avons coté la courbe en y indiquant les valeurs de λ, correspondant à chaque point.

Ainsi l'étude des propriétés paramagnétiques permet simplement de définir sous la forme d'une courbe Γ, Γ′ le lieu des positions possibles du point représentatif M (α, β, λ). Pour aller plus loin, il est nécessaire de faire état des renseignements fournis par l'étude de la substance au-dessous du point de Curie ferromagnétique et en particulier de l'aimantation à saturation au zéro absolu, égale à l'aimantation spontanée résultante à cette même température. En effet, comme nous l'avons vu plus haut, cette aimantation spontanée dépend de λ et du type de la loi d'aimantation.

27. Choix des valeurs de α et de β d'après les valeurs de l'aimantation à saturation ; application à Fe_2O_3CuO. — Nous avons discuté plus haut les différents types possibles de lois d'aimantation suivant les valeurs

de α, β et λ. En appliquant ici les résultats de cette discussion, on trouve, en ce qui concerne la branche de courbe Γ, que lorsque λ est compris entre 0,5 et 0,265, entre les points A et B (fig. 13), la courbe d'aimantation est du type Q ; lorsque λ est inférieur à 0,265, au delà du point B, elle est du type R. En ce qui concerne la courbe Γ′, la courbe d'aimantation est du type N lorsque λ est supérieur à 0,38, entre les points A′ et B′; elle est du type V lorsque λ est inférieur à 0,38, au delà du point B′.

Ceci reconnu, les données du tableau I permettent de calculer, en fonction de λ, l'aimantation spontanée au zéro absolu, correspondant aux différents points (α, β) des courbes Γ et Γ′. On trouve ainsi les courbes *abc* et *ade* de la figure 14. correspondant respectivement aux

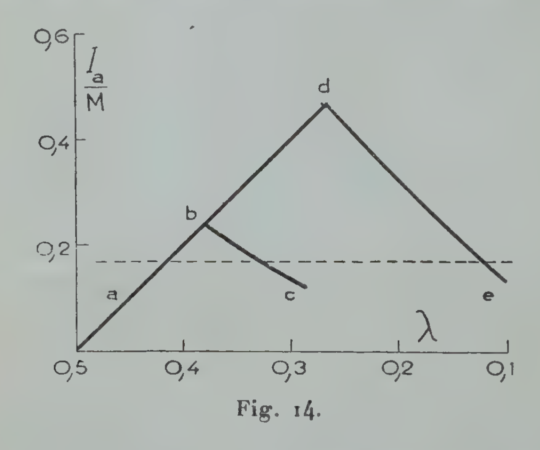


Fig. 14.

courbes Γ′ et Γ; les arcs *ab*, *bc*, *ad*, *de* correspondent respectivement aux types N, V, Q et R de lois d'aimantation. Dans cette figure, les aimantations sont exprimées en prenant comme unité la saturation absolue M [1], qui correspond à l'alignement parallèle de tous les spins des ions ferriques présents.

D'autre part, que donne l'expérience ? M. Fallot a bien voulu me communiquer des mesures inédites, faites par lui, en 1935, à Strasbourg, de l'aimantation à saturation d'un ferrite de cuivre lentement refroidi depuis une température élevée, analogue par conséquent au ferrite étudié par Mlle Serres. Par une double extrapolation au zéro absolu et dans un champ infini, il a trouvé 0,85 magnéton de Bohr, soit 0,17 M. Les solutions possibles correspondent donc aux intersections des courbes de la figure 14, avec la droite d'ordonnée 0,17. Il y a quatre solutions dont les constantes caractéristiques sont résumées dans le tableau suivant.

[1] A ne pas confondre avec l'aimantation spontanée au zéro absolu.

TABLEAU VII

Type de la loi d'aimantation	λ	μ	α	β
Q	0,415	0,585	— 0,36	— 0,19
N	0,415	0,585	+ 0,14	— 0,58
R	0,12	0,88	+ 1,18	— 0,41
V	0,325	0,675	+ 0,46	— 0,66

En utilisant alors la méthode de calcul indiquée dans l'Appendice I, on calcule la variation thermique de l'aimantation spontanée pour ces quatre solutions. Les courbes obtenues sont reproduites en coordonnées réduites sur la figure 15.

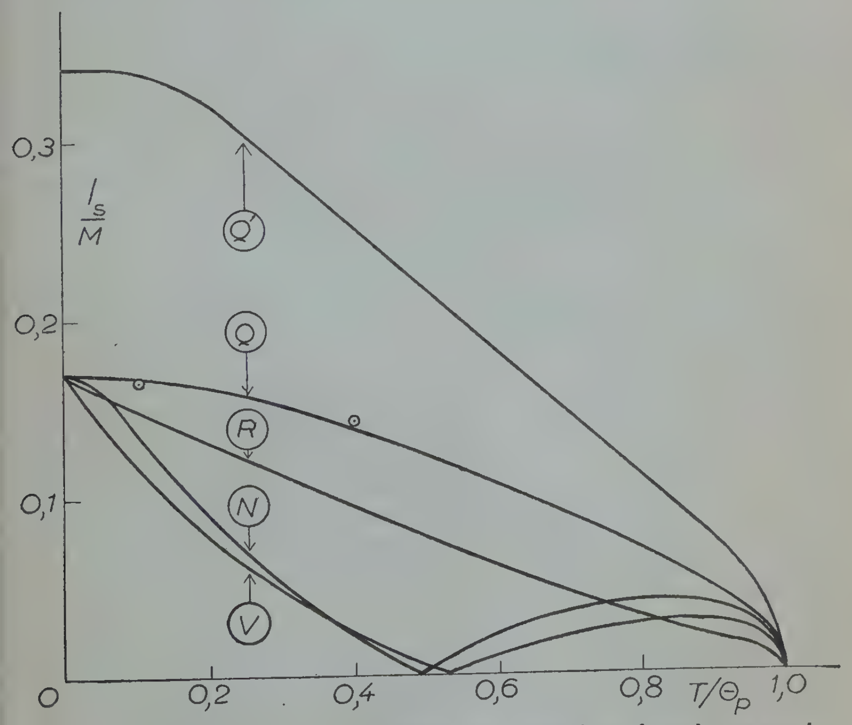


Fig. 15. — En Q, R, V et N, les différentes variations thermiques possibles de l'aimantation spontanée du ferrite de cuivre, déterminées d'après les données paramagnétiques et la valeur de l'aimantation à saturation au zéro absolu. Les cercles sont les points expérimentaux. En Q', courbe calculée pour le même ferrite trempé.

Les quatre courbes sont très différentes les unes des autres. Nous n'avons malheureusement pas à notre disposition la courbe expérimentale complète correspondante, mais seulement deux mesures, l'une à 77° K avec $\mathcal{I}/M = 0,165$, l'autre à 291° K, avec $\mathcal{I}/M = 0,142$. Puisque le point de Curie du ferrite est à 728° K, les températures réduites correspondantes sont respectivement égales à $0,106 = 77 : 728$ et $0,400 = 291 : 728$; d'où les deux points reportés sur la figure 15 et entourés par un petit cercle. Ces deux points sont voisins de la courbe Q, tandis qu'ils n'ont aucun rapport avec les autres courbes : il faut donc adopter la solution Q et rejeter les solutions R, V et N.

Il reste encore à déterminer la constante n ; on utilise pour cela la formule 17, avec $\theta = 744$. On trouve alors $n = 480$.

Ainsi, on obtient une représentation satisfaisante de l'ensemble des propriétés magnétiques du ferrite de cuivre lentement refroidi en les attribuant à l'inégale répartition des ions ferriques entre les deux catégories de sites possibles : soit en moyenne 0,415 ion sur le sous-réseau A, aux places tétraédriques, et 0,585 ion sur le sous-réseau B aux places octaédriques.

La discussion qui précède se rapporte au cas où ε est négatif, c'est-à-dire au cas où les interactions entre sous-réseaux différents sont négatives. Une discussion analogue montre qu'il n'est pas possible d'obtenir une solution acceptable dans le cas où ε est positif : il y a alors incompatibilité entre les renseignements fournis par les propriétés paramagnétiques et ferromagnétiques.

28. **Le rôle des traitements thermiques.** — *A priori*, cette répartition ($\lambda = 0,415$, $\mu = 0,585$) est assez surprenante. En effet, en désignant par w l'augmentation de l'énergie du système liée au passage d'un ion ferrique d'un site A à un site B et en supposant w constant et indépendant de λ, deux alternatives sont possibles. Au zéro absolu, si w était négatif, tous les ions ferriques devraient occuper les sites du sous-réseau B ; on aurait ainsi $\lambda = 0$, $\mu = 1$; si w était positif, on devrait avoir le plus possible d'ions sur le sous-réseau A, soit $\lambda = 0,5$; $\mu = 0,5$. En fait, on observe un cas intermédiaire.

La situation présente d'étroites analogies avec celle des surstructures ; on sait qu'il existe maintes surstructures, par exemple $FeNi_3$, très difficiles à obtenir parfaites, même au prix de recuits prolongés, à cause des trop faibles différences d'énergie correspondant aux différentes répartitions possibles des atomes. On peut suggérer qu'il en est de même ici : w serait positif et faible. Dans ce cas, on devrait alors s'attendre à ce que des recuits différents conduisissent à des valeurs différentes de λ, c'est-à-dire à des valeurs différentes de l'aimantation spontanée au zéro absolu, égale comme on l'a vu, à $M(1 - 2\lambda)$. C'est précisément le cas : l'expérience montre que l'aimantation à saturation des ferrites en général, et du ferrite de cuivre en

particulier, dépend énormément du traitement thermique. Portons par exemple un ferrite à très haute température : si les deux positions possibles des ions sont à peu près équivalentes énergétiquement, les ions se répartiront au hasard sur tous les sites possibles et, comme les sites B sont deux fois plus nombreux que les sites A, il y aura deux fois plus d'ions ferriques sur le sous-réseau B que sur le sous-réseau A, donc : $\lambda = 0,333$ et $\mu = 0,667$. Par une trempe brutale, il doit être possible de conserver en faux équilibre, à la température ordinaire, une telle répartition qui sera, en particulier, caractérisée par une aimantation spontanée au zéro absolu égale à 0,333 M. En plein accord avec ces prévisions, l'expérience montre que l'aimantation des ferrites trempés est bien supérieure à celle des ferrites recuits.

M. Fallot a ainsi obtenu des aimantations spontanées au zéro absolu atteignant 1,72 magnétons de Bohr par ion ferrique, soit 0,344 M, valeur très voisine de la valeur prévue plus haut.

Cette manière de voir est encore confirmée par l'allure de la variation thermique de l'aimantation spontanée à basse température. L'expérience montre que la diminution relative de l'aimantation spontanée depuis la température de l'azote liquide (77° K) jusqu'à la température ordinaire (291° K) est nettement plus grande (22,5 o/o de l'aimantation à saturation au zéro absolu) dans le ferrite de cuivre trempé dans le ferrite lentement refroidi (13 o/o de la saturation). Or, si on suppose en première approximation les valeurs de α et de β indépendantes de λ, on peut calculer la variation thermique de l'aimantation spontanée pour $\lambda = 0,333$ et on trouve que lorsque la température réduite passe de 0,106 à 0,400 la diminution relative d'aimantation spontanée est de 26 o/o (cf. fig. 15 Q′) tandis qu'elle n'était que de 17 o/o pour $\lambda = 0,415$ dans les mêmes conditions. On obtient ainsi une interprétation simple des résultats expérimentaux. Cet argument suppose l'égalité des températures réduites dans les deux cas, c'est-à-dire l'égalité des points de Curie : en fait, il ne semble pas que d'après les données expérimentales la différence relative des points de Curie des deux variétés atteigne 10 o/o : d'autre part, si on suppose n constant, la variation calculée du point de Curie n'atteint pas non plus 10 o/o, de sorte que qualitativement le raisonnement précédent conserve sa valeur.

29. Les autres ferrites. — *Les ferrites de magnésium et de plomb.* — On peut interpréter de la même façon les propriétés paramagnétiques du ferrite de magnésium et du ferrite de plomb qui sont très voisines de celles du ferrite de cuivre et qui ont été étudiées par Mlle Serres. La figure 16 permet de comparer leurs courbes Γ caractéristiques. On ne possède malheureusement aucune donnée précise sur leur aimantation à saturation de sorte qu'il n'est pas possible de

préciser le point de la courbe caractéristique qui correspond à leur état réel mais, comme il semble néanmoins que cette aimantation à saturation soit de l'ordre de grandeur de celle du ferrite de cuivre, le paramètre de partage λ doit être, comme dans ce dernier cas, compris entre 0,33 et 0,50.

Les ferrites de cadmium et de zinc. — L'expérience montre qu'il existe un certain nombre de ferrites dont les propriétés diffèrent nettement de celles des ferrites étudiés plus haut. En particulier, leur point de Curie est beaucoup plus bas. Ce sont, par exemple, le ferrite de cadmium, le ferrite de zinc et les ferrites mixtes contenant

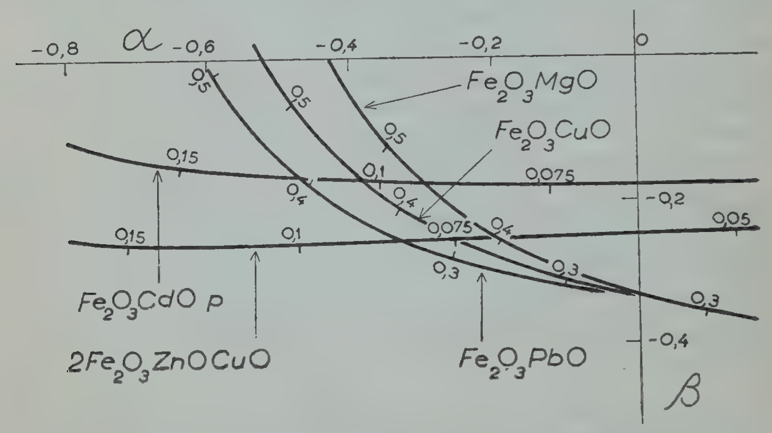


Fig. 16. — Courbes caractéristiques Γ, Γ′ de différents ferrites.

du zinc. En outre, pour le ferrite de cadmium, les propriétés sont très différentes suivant l'origine de l'échantillon et le traitement thermique. Sur la figure 16, nous avons représenté par exemple la courbe caractéristique relative à un échantillon de ferrite de cadmium étudié par Mlle Serres ; on voit qu'elle diffère beaucoup des courbes étudiées plus haut. Ceci provient peut-être de différences considérables entre les valeurs des constantes α, β et n, correspondant aux diverses catégories de ferrites. Mais, cette interprétation paraît peu vraisemblable car le ferrite de zinc, par exemple, possède le même réseau cristallin que le ferrite de cuivre et les distances interatomiques sont à peu près les mêmes dans les deux cas. Il paraît plus naturel d'attribuer les différences des propriétés magnétiques à des répartitions différentes des ions ferriques. Si nous supposons que les valeurs de α, β et n correspondant au ferrite de cuivre ou au ferrite de cadmium sont peu différentes dans l'un ou l'autre cas, le point représentatif de l'état du ferrite de cadmium dans le plan (α, β) doit

se placer au voisinage du point représentatif de l'état du ferrite de cuivre, par exemple au point correspondant à $\lambda = 0,1$. On a alors $\alpha = -0,362$, $\beta = -0,175$ et $n = 524$. 90 o/o des ions ferriques seraient alors sur des sites B, c'est-à-dire aux places occupées par les ions trivalents dans les spinelles normaux. On aboutirait à une conclusion analogue dans le cas du ferrite mixte $2Fe_2O_3$, CuO, ZnO dont la courbe caractéristique a été également représentée sur la figure 16.

Malgré cet accord réconfortant, il paraît difficile d'insister davantage ici sur l'interprétation des propriétés magnétiques des ferrites de zinc et du ferrite de cadmium. D'une part, en effet, nous manquons de données certaines sur les propriétés de ces corps aux basses températures ; d'autre part et surtout, lorsque λ est petit, les approximations qui sont à la base de la théorie ne sont plus valables, comme nous l'avons précisé dans le § 5, à cause de la grandeur des fluctuations du champ moléculaire.

Ainsi, il ne faut pas s'attendre à ce que la théorie exposée plus haut s'applique aux substances, telles que Fe_2O_3, ZnO ou $3Fe_2O_3$, 2ZnO, CuO, dans lesquelles on s'attend *a priori* à trouver la plupart des ions ferriques placés sur des sites B.

Tout au plus pourra-t-on obtenir au moyen de la formule (14) l'allure approximative des phénomènes à *haute température*, puisqu'on sait *a priori* que c'est dans cette région que l'influence des fluctuations du champ moléculaire est la plus faible. Dans cet esprit, une étude attentive montre que les propriétés magnétiques des deux ferrites mentionnés plus haut (Fe_2O_3, ZnO ; $3Fe_2O_3$, 2ZnO, CuO) semblent s'accorder convenablement avec des valeurs de λ de l'ordre de 0 à 0,05 et des valeurs de α, β et n voisines de celles qui ont été trouvées pour le ferrite de cuivre.

29 bis. Conclusions de l'étude des ferrites. — Nos résultats s'accordent ainsi qualitativement avec ceux de Verwey et Heilmann [1], basés principalement sur des études aux rayons X : en effet, d'après ces auteurs, tous les ferrites posséderaient des structures inversées (cf. § 3), à l'exception des ferrites de zinc et de cadmium dont les structures seraient normales et des ferrites mixtes de zinc et de cuivre qui posséderaient une structure mixte. Un examen attentif montre cependant quelques différences.

Le cas du ferrite de zinc. — Nous trouvons par exemple dans ce cas qu'il existe un nombre faible mais non nul d'ions ferriques sur des sites A tandis que, d'après les auteurs cités plus haut, il n'y en a pas. Il est possible que cette différence provienne du fait que le ferrite

(1) E. J. W. Verwey et E. L. Heilmann. *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 174.

de zinc particulier dont nous avons interprété les propriétés magnétiques contenait un léger excès de Fe_2O_3 par rapport à la composition idéale, ce qui produit, comme l'a montré Snoëk [1] des modifications considérables des propriétés magnétiques.

Le cas des ferrites inversés. — Les différences sont alors plus profondes, car notre interprétation paraît montrer qu'à haute température les ions ferriques des spinelles inversés sont répartis au hasard sur les sites A et les sites B, tandis que d'après Verwey et Heilmann, tous les sites B seraient occupés par des ions ferriques. En outre, nous attribuons la diminution de l'aimantation à saturation, produite par le recuit à 750° C des ferriques trempés, à un déplacement d'ions ferriques depuis les sites B jusqu'aux sites A, tandis que d'après les auteurs cités il s'agirait de la ségrégation d'une nouvelle phase constituée de $Fe_2O_3\alpha$ non magnétique.

Cette dernière interprétation paraît incontestable lorsqu'il s'agit de ferrites contenant un excès de Fe_2O_3 par rapport à la composition idéale Fe_2O_3MO mais paraît moins certaine lorsqu'il s'agit de la composition correcte et, en tous cas, elle n'exclut pas la possibilité d'un déplacement simultané des ions ferriques. En fait, tout récemment, Verwey, Haaymann et Romeijn [2] ont interprété les variations de la conductibilité électrique du spinelle Fe_2AlO_4, produites par un recuit à 850° C, par le passage d'ions ferriques des sites B aux sites A.

A côté de la complexité des phénomènes, les données magnétiques que nous possédons actuellement sont trop incomplètes, trop imprécises et se rapportent à des substances qui ne sont pas assez bien définies pour qu'on puisse donner maintenant à ces problèmes une solution définitive.

B. — La magnétite et le sesquioxyde de fer cubique

30. Aimantation à saturation. — Une des caractéristiques magnétiques essentielles du ferrite de cuivre est la prépondérance des interactions entre les deux sous-réseaux : α et β sont petits à côté de l'unité. Il semble bien que ce soit là une propriété générale des ferrites. Ces interactions sont négatives et provoquent finalement, vers le zéro absolu (à moins que λ, ou μ, ne soit très petit), l'aimantation à saturation des deux sous-réseaux dans des sens opposés.

(1) J. L. Snoëk. New developments in ferromagnetic materials, p. 98 (Elsevier, Amsterdam, 1947).

(2) E. J. Verwey, P. W. Haayman et F. C. Romeijn. *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 181.

Application à la magnétite. — Si l'on admet, avec Verwey et de Boër (1), que, dans une molécule Fe_2O_3FeO, l'ion ferreux soit placé sur le sous-réseau B, tandis que les deux ions ferriques soient placés l'un sur le sous-réseau A et l'autre sous le sous-réseau B, il en résulte qu'à la saturation le sous-réseau B contient un ion ferrique avec 5 magnétons de Bohr et un ion ferreux (2) avec 4 magnétons de Bohr orientés dans un même sens tandis que le sous-réseau A contient un ion ferrique orienté dans le sens opposé; soit au total un moment résultant de 4 magnétons de Bohr par molécule Fe_3O_4. L'expérience donne (3) 22 740 U. C. G. S. soit 4,07 magnétons de Bohr, en bon accord avec les prévisions théoriques : le petit excédent de 0,07 μ_B provient peut-être du moment orbital.

Application au sesquioxyde de fer cubique. — Le sesquioxyde de fer cubique, ou $Fe_2O_3\gamma$, donne aux rayons X les mêmes raies que la magnétite. On admet généralement (4) que le réseau cristallin est le même que celui de la magnétite, à cela près qu'un atome de fer sur neuf fait défaut, les réseaux d'oxygène étant identiques dans les deux cas. Les ions ferriques ayant tendance, comme nous l'avons vu plus haut, à occuper les sites A, les huit ions ferriques à distribuer entre les 3 sites A et les 6 sites B occuperont les 3 sites A et 5 sites B, le dernier site B restant vacant. Le moment résultant sera donc de 10 magnétons de Bohr pour 8 ions ferriques, c'est-à-dire de 2,5 magnétons de Bohr par molécule Fe_2O_3. L'expérience donne (5) 13 330 U. C. G. S., soit 2,39 magnétons de Bohr. P. Weiss et R. Forrer estiment que leurs mesures sont approchées par défaut; l'accord du calcul avec l'expérience est donc satisfaisant.

31. Propriétés paramagnétiques. — Le sesquioxyde de fer cubique est instable et se décompose au voisinage de son point de Curie de sorte qu'il n'a pas été possible de l'étudier dans la région paramagnétique, mais la magnétite est stable et a été étudiée par Kopp (6). La courbe $(1/\chi, T)$ n'obéit pas à la loi de Weiss mais s'apparente plutôt aux courbes de susceptibilité des ferrites.

La théorie des propriétés paramagnétiques de la magnétite est d'ailleurs notablement plus compliquée que celle des ferrites puisque

(1) *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1936, **55**, 531.

(2) D'après D. Ray-Chaudhuri (*Nature*, 1932, **130**, 891), la valeur de g pour la magnétite est égale à 1,97 : pratiquement le moment de spin intervient seul.

(3) P. Weiss et R. Forrer. *Ann. de Physique*, 1929, **12**, 279.

(4) F. Kordes. *Z. f. Kristallogr.*, 1935, **91**, 193 ; E. J. W. Verwey. *Ib.*, 65 ; G. Hagg. *Ib.*, 114.

(5) P. Weiss et R. Forrer. *Loc. cit.*

(6) W. Kopp. *Thèse Zurich*, 1919.

chaque molécule contient trois ions magnétiques : deux ions ferriques de constante de Curie atomique $C_{5/2} = 4,377$ et un ion ferreux de constante de Curie atomique $C_{4/2} = 3,001$ au lieu de deux ions ferriques seulement comme dans les ferrites. En toute rigueur, il faudrait donc introduire 5 intégrales d'échange au lieu de 3 [1].

Pour simplifier, nous nous contenterons des mêmes intégrales d'échange que dans le cas des ferrites, c'est-à-dire des mêmes coefficients de champ moléculaire $n\alpha$, $n\beta$ et $-n$. Nous supposons ainsi que les coefficients de champ moléculaire qui définissent les interactions entre deux ions ne dépendent que de la nature des deux sous-réseaux sur lesquels ces ions sont placés et ne dépendent pas de la nature de ces ions.

Désignons alors par $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_i \ldots$ et par $\mu_1, \mu_2, \ldots, \mu_i \ldots$ les proportions d'ions de constante de Curie égale à $C_1, C_2, \ldots, C_i, \ldots$ respectivement répartis sur le sous-réseau A et sur le sous-réseau B ; on a :

$$\sum_i (\lambda_i + \mu_i) = 1. \tag{58}$$

Il est facile de démontrer qu'en ce qui concerne les propriétés paramagnétiques [2] la susceptibilité se calcule comme si les sous-réseaux A et B contenaient des proportions λ' et μ' d'une même espèce d'ions de constante de Curie C' ; λ', μ' et C' étant donnés par les formules :

$$C' = \sum_i (\lambda_i + \mu_i) C_i ; \qquad \lambda' C' = \sum_i \lambda_i C_i ; \qquad \mu' C' = \sum_i \mu_i C_i. \tag{59}$$

Avec la répartition des ions indiquée dans le paragraphe 30 on trouve pour la magnétite :

$$C' = \frac{2}{3} C_{5/2} + \frac{1}{3} C_{4/2} = 3,92, \tag{60}$$

ainsi que :

$$\lambda' = 0,372 ; \qquad \mu' = 0,628. \tag{61}$$

Nous possédons d'excellentes séries de mesures de la susceptibilité paramagnétique, dues à Kopp [3], qu'on peut représenter avec exactitude par des formules du type (14), avec $C = 3,92$, comme en témoigne la figure 17, relative à sa troisième série de mesures. On voit nettement sur cette figure l'influence des fluctuations du champ

[1] S'il y avait des ions ferreux et ferriques à la fois sur les sites A et les sites B, il faudrait même introduire 9 intégrales d'échange.

[2] Naturellement, il n'en est plus de même lorsqu'il s'agit de calculer l'aimantation spontanée.

[3] *Thèse*, Zurich, 1919.

moléculaire : le point de Curie paramagnétique est situé à 596° environ, le point de Curie ferromagnétique à 575°. La différence est de 21°, très voisine de celle du nickel (20° environ). En faisant la moyenne des différentes séries de mesures, on trouve que la suscep-

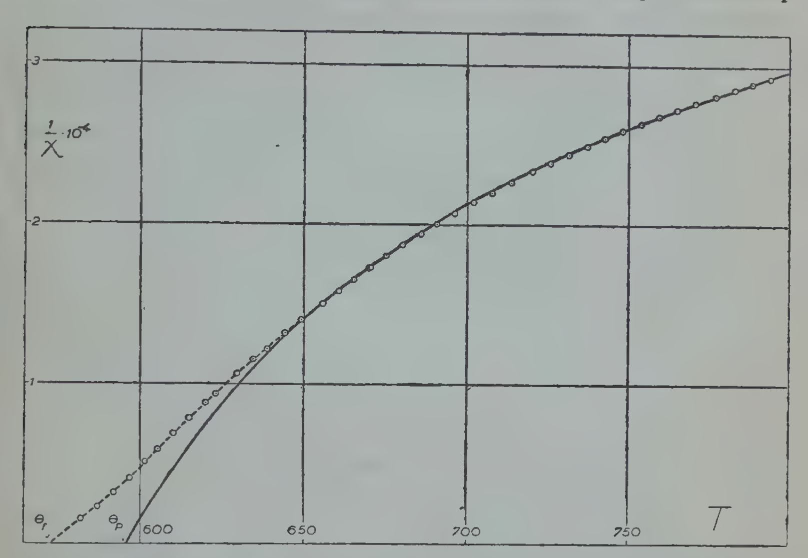


Fig. 17. — *Magnétite.* Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité (courbe théorique ajustée et points expérimentaux de W. Kopp).

tibilité χ_m, de la magnétite, rapportée à l'atome-gramme de fer, s'exprime sous la forme :

$$\frac{1}{\chi_m} = \frac{T}{3{,}92} + 295 - \frac{57\,000}{T - 760}. \qquad (62)$$

En reportant les coefficients numériques de cette formule dans les équations (56) et (57), on trouve deux groupes de solutions possibles, pour α, β et n :

Tableau VIII

	1re solution	2e solution
α . . .	− 0,51	+ 0,81
β . . .	+ 0,01	− 0,86
n . . .	553	424

Pour déterminer le bon, il faut avoir recours à la variation thermique de l'aimantation spontanée et la comparer à la courbe expérimentale de P. Weiss [1].

Pour éviter des calculs trop compliqués, nous avons supposé que tous les ions possédaient le même spin $j = 5/2$ et posé : $\lambda = 0{,}357$; $\mu = 0{,}643$, afin de retrouver le même rapport entre l'aimantation spontanée au zéro absolu et la saturation absolue M, et appliqué la méthode de l'Appendice I ; l'erreur ainsi commise ne doit pas être considérable. On s'aperçoit ainsi que la deuxième solution ne convient absolument pas tandis que la première fournit une courbe très voisine de la courbe expérimentale, comme le montre la figure 18.

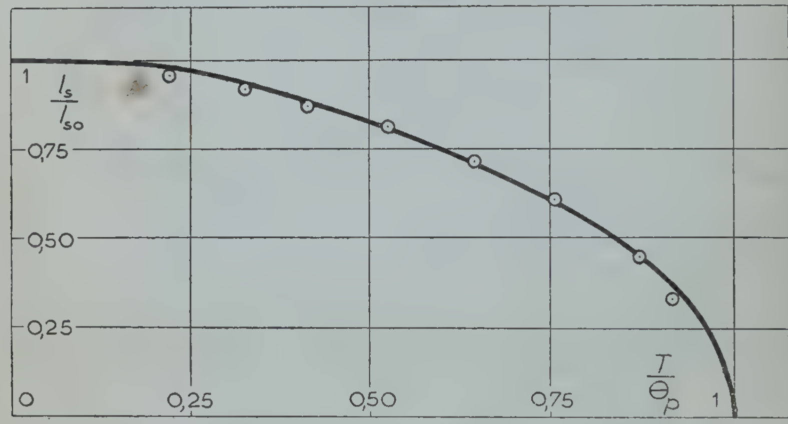


Fig. 18. — *Magnétite.* Variation thermique de l'aimantation spontanée (courbe calculée d'après les données paramagnétiques et points expérimentaux de P. Weiss).

C. — Antimoniure de manganèse, Mn_2Sb.

32. Propriétés magnétiques de Mn_2Sb. — Le composé défini Mn_2Sb possède par atome de manganèse, un moment à saturation de $0{,}936\ \mu_B$ [2], bien inférieur au moment habituel du manganèse. On sait en outre que les atomes de manganèse occupent dans cette substance deux catégories de sites différents cristallographiquement. Comme les distances entre atomes voisins appartenant à des catégories différentes de sites correspondent à des interactions négatives, C. Guillaud a supposé l'existence d'un mélange d'ions $3d^5$ à 5 magné-

(1) P. Weiss. *J. de Physique*, 1907, **6**, 661.
(2) C. Guillaud. *Thèse*, Strasbourg, 1943.

tons de Bohr et d'ions $3d^7$ à 3 magnétons de Bohr en quantités presqu'égales et disposés antiparallèlement ; si les quantités de ces deux espèces d'ions étaient égales, le moment à saturation serait de 1 magnéton de Bohr par atome de manganèse. Les mesures de A. Serres (1) sur la même substance au-dessus du point de Curie montrent une courbure accentuée de la courbe $\left(\frac{1}{\chi}, T\right)$ et confirment donc qualitativement l'hypothèse d'un mélange. Cependant, pour interpréter l'allure anormale de la variation thermique de l'aimantation spontanée, Guillaud suppose en outre qu'il se produit une libération progressive d'électrons à mesure que la température s'élève, autrement dit que la proportion des ions $3d^5$ augmente avec la température. Nous allons montrer que cette hypothèse supplémentaire est inutile et qu'il est possible d'interpréter quantitativement et simultanément les données paramagnétiques et la variation thermique de l'aimantation spontanée.

33. Interprétation des propriétés paramagnétiques. — Nous allons donc supposer cette substance constituée de λ ions à 5 magnétons de Bohr situés sur un sous-réseau A et de μ ions à 3 magnétons de Bohr sur un sous-réseau B. Si les interactions entre les deux sous-réseaux sont négatives et si le point représentatif M est placé dans la région FCE du plan (α, β), il existe deux manières possibles de retrouver la valeur expérimentale de l'aimantation à saturation en posant soit : $\lambda = 0{,}258$; $\mu = 0{,}742$, soit $\lambda = 0{,}492$; $\mu = 0{,}508$. Le calcul montre que la première solution ne permet pas d'obtenir des valeurs de n, α et β qui soient compatibles avec les propriétés paramagnétiques et la variation thermique de l'aimantation spontanée ; nous rejetons donc cette solution et adoptons la seconde.

Les propriétés paramagnétiques sont les mêmes que si la substance était constituée d'ions identiques de constante de Curie C′ répartis à raison de λ' et de μ' sur les deux sous-réseaux (cf. § 31), λ', μ' et C′ étant définis par :

$$C' = \lambda C_{5/2} + \mu C_{3/2} = 3{,}11 \; ; \; \lambda' = \lambda \frac{C_{5/2}}{C'} = 0{,}693 \; ; \; \mu' = \mu \frac{C_{3/2}}{C'} = 0{,}307 \quad (63)$$

D'autre part, en appliquant la deuxième méthode du paragraphe 24 aux données expérimentales de A. Serres, on obtient, pour représenter la susceptibilité atomique au-dessus du point de Curie, la formule suivante :

$$\frac{1}{\chi_m} = \frac{T}{3{,}11} + 295{,}2 - \frac{14\,500}{T - 542{,}4}. \quad (64)$$

(1) A. Serres. *J. de Physique* [8], 1947, 8, 146.

La figure 19 montre que cette formule représente bien les résultats expérimentaux à l'exception de l'habituelle région troublée du voisinage du point de Curie. Le point de Curie paramagnétique est à 297° C environ tandis que le point de Curie ferromagnétique est à 277° C : la différence, qui est de 20°, est de l'ordre de grandeur habituel.

En reportant dans les équations (56), (57) et (17) les coefficients numériques de l'équation (64), on obtient pour α, β et n deux groupes de solution. Le premier conduit à une variation thermique de l'aimantation spontanée incompatible avec les résultats expérimentaux. Le second, au contraire :

$$\alpha = -0{,}241\,; \qquad \beta = -0{,}202\,; \qquad n = 526 \tag{65}$$

permet de calculer, au moyen de la méthode décrite dans l'Appendice II, la courbe de variation thermique de l'aimantation spontanée représentée sur la figure 20 en coordonnées réduites, en prenant comme unité l'aimantation à saturation et la température θ_p du point de Curie paramagnétique. Sur cette même figure ont été reportés les points expérimentaux de Guillaud. L'accord avec l'expérience est satisfaisant surtout si l'on songe que de faibles variations dans les valeurs de α et β modifient profondément les valeurs de l'aimantation spontanée. L'allure très particulière de cette variation thermique, comparée à celle des ferromagnétiques normaux, reçoit, comme on le voit, une interprétation satisfaisante.

Conclusion. — Ainsi, on interprète convenablement l'ensemble des propriétés magnétiques de Mn_2Sb en le supposant constitué de 0,492 ion à $5\mu_B$ et de 0,508 ion à $3\mu_B$, avec interactions négatives entre ces deux catégories d'ions. Il y a lieu de rapprocher ces nombres du fait que les deux sous-réseaux de manganèse comportent chacun le même nombre de sites de sorte qu'on s'attendrait plutôt à trouver $\lambda = \mu = 0{,}5$. Je ne pense pas qu'il soit possible d'épiloguer sur cette différence : elle pourrait simplement provenir du moment orbital de l'ion $3d^7$ qui, s'ajoutant au moment de spin de cet ion, diminuerait le moment résultant à saturation en donnant $0{,}936\ \mu_B$ au lieu de $1\mu_B$.

Fig. 19. — *Antimoniure de manganèse Mn_2Sb.* — Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité (courbe théorique ajustée et points expérimentaux de A. Serres).

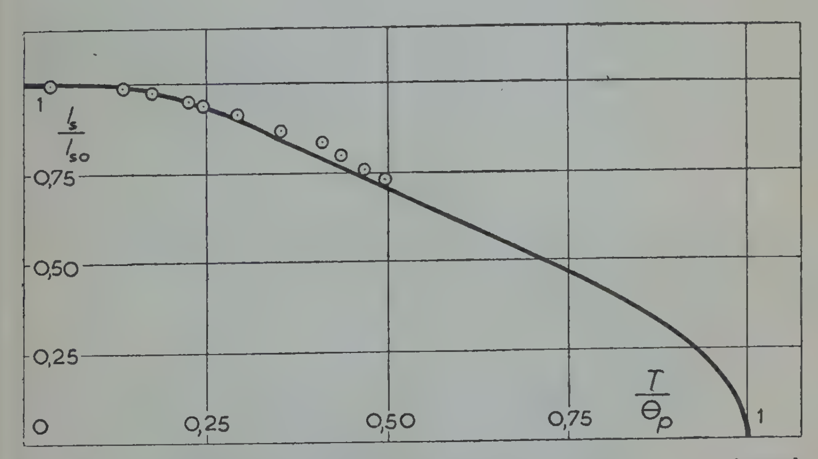


Fig. 20. — *Antimoniure de manganèse Mn_2Sb.* — Variation thermique de l'aimantation spontanée (courbe théorique calculée d'après les données paramagnétiques et points expérimentaux de Guillaud).

QUATRIÈME PARTIE

LES INTERACTIONS

34. Relations entre les coefficients du champ moléculaire et les intégrales d'échange. — Il s'agit, dans cette quatrième partie, au moyen de la théorie exposée plus haut appliquée aux données de l'expérience, de calculer les valeurs numériques des intégrales d'échange et à les mettre en relation avec la nature des ions interagissants et leur distance mutuelle.

Au préalable, il convient d'établir les relations qui lient les intégrales d'échange aux coefficients de champ moléculaire. Soit deux ions voisins A et B et $\vec{S}_a$ et $\vec{S}_b$ les matrices qui représentent leur spin *résultant*, avec $h/2\pi$ comme unité [1] ; d'après Van Vleck [2], leur énergie mutuelle magnétique s'écrit :

$$W_{ab} = -2A_{ab}\vec{S}_a\vec{S}_b \qquad (66)$$

où A_{ab} est l'intégrale d'échange classique relative à deux porteurs de spin 1/2. Comme l'a montré jadis Stoner, l'approximation du champ moléculaire consiste à remplacer dans l'expression (66) la valeur instantanée de $\vec{S}_b$ par sa valeur moyenne dans le temps égale par définition (cf. § 4) à $\vec{\mathfrak{J}}_b/Ng\mu_B$.

Dans ces conditions, si on remarque que le moment magnétique de l'ion A est égal à $g\mu_B\vec{S}_a$, l'énergie mutuelle W_{ab} a la même valeur que si cet ion était placé dans un champ magnétique fictif $u_{ab}\vec{\mathfrak{J}}_b$ où le coefficient u_{ab} est défini par :

$$u_{ab} = \frac{2A_{ab}}{Ng^2\mu_B^2}. \qquad (67)$$

u_{ab} possède donc la signification d'un *coefficient réduit de champ moléculaire*. On définirait de même en fonction de A_{aa} et de A_{bb} les coefficients u_{aa} et u_{bb} [3].

---

(1) Les moments magnétiques correspondants sont alors $g\mu_B\vec{S}_a$ et $g\mu_B\vec{S}_b$.

(2) J. H. VAN VLECK. *Electric and magnetic susceptibilities*, Oxford, 1932.

(3) Les coefficients u_{aa}, u_{ab}, u_{bb}, ont la même signification et sont directement comparables au coefficient u ou à la quantité $w/N\mu^2$, définis dans des publications antérieures de l'auteur : *Ann. de Phys.*, 1937, **8**, 238, ou *Ann. de Phys.*, 1936, **5**, 232.

Valeur du champ moléculaire total. — Désignons maintenant dans les ferrites par p_{aa} et p_{ab} le nombre des ions A et B voisins d'un ion A et par p_{ba} et p_{bb} les quantités correspondantes relatives aux voisins d'un ion B ; tout se passe, du point de vue énergétique, comme si les ions A et B étaient respectivement soumis à des champs magnétiques $\vec{h}_a$ et $\vec{h}_b$, définis par les relations suivantes :

$$\left.\begin{aligned} \vec{h}_a &= p_{aa}u_{aa}\vec{\mathfrak{J}}_a + p_{ab}u_{ab}\vec{\mathfrak{J}}_b \\ \vec{h}_b &= p_{ba}u_{ab}\vec{\mathfrak{J}}_a + p_{bb}u_{bb}\vec{\mathfrak{J}}_b \end{aligned}\right\} \qquad (68)$$

35. Application aux ferrites et à la magnétite. — Comme chaque molécule Fe_2O_3MO contient 2 ions Fe^{III} pour 2 sites B et 1 site A, il existe *en moyenne* 2λ ion Fe^{III} sur chaque site A et μ ion Fe^{III} sur chaque site B.

Comme un site A est entouré (1) de 4 sites A et 12 sites B, on a :

$$p_{aa} = 8\lambda, \qquad p_{ab} = 12\mu ; \qquad (69)$$

et de même 1 site B étant entouré de 6 sites B et 6 sites A :

$$p_{ba} = 12\lambda, \qquad p_{bb} = 6\mu. \qquad (70)$$

En comparant les formules (10), (11), (68), (69) et (70) on obtient ainsi :

$$u_{aa} = \frac{n\alpha}{8}, \qquad u_{ab} = -\frac{n}{12}, \qquad u_{bb} = \frac{n\beta}{6}. \qquad (71)$$

Les mêmes formules sont applicables à la magnétite, à condition de multiplier les valeurs obtenues par 2/3 pour tenir compte du fait qu'il y a par molécule 3 ions magnétiques au lieu de 2.

On obtient ainsi les résultats du tableau IX.

TABLEAU IX

	u_{aa}	u_{ab}	u_{bb}
Ferrite de cuivre	— 22	— 40	— 15
Magnétite	— 24	— 31	0,6
Distances interatomiques (2) en Å	3,64	3,49	2,97

(1) EWALD et HERMANN. *Strukturbericht*, **1**, 350.

(2) Ces distances sont pratiquement les mêmes pour Fe_3O_4 et Fe_2O_3CuO.

Ces valeurs sont à comparer aux valeurs correspondantes relatives aux métaux purs [1] données dans le tableau X.

TABLEAU X

Métal	Cr	Mn	Fe_α, I	Co	Ni	Fe_α, II
u	— 179	— 79	0	102	167	138
d en Å	2,49	2,58	2,48	2,49	2,49	2,86

36. Application aux antiferromagnétiques ; calcul de n et de α. — Déterminons maintenant les valeurs des coefficients réduits de champ moléculaire relatives aux antiferromagnétiques. Les formules suivantes déduites des formules (44) et (45) permettent d'abord de calculer n et α en fonction des données expérimentales, θ_a point de Curie asymptotique et θ_p point de transition :

$$n = \frac{\theta_p - \theta_a}{C}; \qquad \alpha = \frac{\theta_p + \theta_a}{\theta_p - \theta_a}. \tag{72}$$

Le tableau XI, dressé d'après les données de Bizette [2], donne les valeurs de ces différentes quantités, pour MnO, MnS, MnF_2, FeO, FeF_2.

A ces données, nous avons ajouté celles qui sont relatives au sesquioxyde de fer rhomboédrique $Fe_2O_3\alpha$. En effet, d'après les travaux de A. Serres [3], K. Endô [4] et R. Chevallier [5], ce corps se comporte comme un anti-ferromagnétique, avec un point de transition situé à 950° K. Au-dessus de cette température, sa susceptibilité est compatible avec la constante de Curie atomique de 4,4 caractéristique des sels ferriques et un point de Curie asymptotique de — 2 000° K. Au-dessous de 950° K, $Fe_2O_3\alpha$ possède en outre un ferromagnétisme très faible, de l'hystérésis et une aimantation à saturation, de l'ordre du centième de celle des ferromagnétiques ordinaires, variable selon les échantillons. Comme l'a montré Snoëk [6], ce ferromagnétisme

(1) L. NÉEL. *Ann. de Physique*, [11], **5**, 1936, 232.
(2) BIZETTE. *Thèse*, Paris, 1946.
(3) A. SERRES. *Ann. de Physique*, 1932, **17**, 53.
(4) K. ENDÔ. *Sci. Rep. Tohôku Imp. Univ.*, 1937, **25**, 879.
(5) R. CHEVALLIER. *Ann. de Physique*, 1943, **18**, 258.
(6) J. L. SNOËK. *Physica*, 1936, **3**, 463.

TABLEAU XI

Substance	χ_0/χ_p	θ_a °K	θ_p °K	C	n	α
MnO	0,69	— 610	122	4,4	166	— 0,67
MnS	0,82	— 528	165	4,3	161	— 0,52
FeO	0,75	— 570	198	6,24	123	— 0,48
MnF_2	0,76	— 113	72	4,08	45	— 0,22
FeF_2	0,72	— 117	79	3,88	51	— 0,19
Fe_2O_3	?	— 2 000	950	4,4	670	— 0,36

disparaît peu à peu par chauffage prolongé dans l'oxygène à 1 200° C : c'est donc un phénomène secondaire dû probablement à un léger excès d'atomes de fer par rapport à la composition idéale Fe_2O_3.

37. Détermination des coefficients réduits de champ moléculaire. — Puisqu'il s'agit d'antiferromagnétiques, on a :

$$\varepsilon = -1 ; \qquad \lambda = \mu = 0{,}5 ; \qquad p_{aa} = p_{bb}.$$

En outre, si, pour simplifier, nous ne tenons compte que des actions, supposées identiques entre elles, des proches voisins, tous les coefficients réduits de champ moléculaire sont égaux :

$$u_{aa} = u_{ab} = u_{bb} = u \qquad (73)$$

et en comparant les équations (10), (11), (68) et (73), on obtient les relations :

$$-n = 2p_{ab}u_{ab} = 2p_{ab}u ; \qquad n\alpha = 2p_{aa}u_{aa} = 2p_{aa}u. \qquad (74)$$

De ces deux formules, on déduit :

$$\alpha = \frac{p_{aa}}{p_{ab}}. \qquad (75)$$

Pour aller plus loin, il faut maintenant préciser le mode de décomposition en sous-réseaux (cf. § 16). Le mode à choisir est celui qui correspond à la plus grande valeur possible de p_{ab}, soit les modes I, III et V indiqués dans le tableau XIII. Le même tableau indique les valeurs correspondantes de p_{aa} et p_{ab}, d'où on déduit : $\alpha = -0{,}5$ pour MnO, MnS, FeO et $\alpha = 0$ pour MnF_2, FeF_2, Fe_2O_3. La raison de cette différence vient de ce que dans le premier cas les cations sont coordonnés par douze cations tandis qu'ils ne sont coordonnés dans le second cas que par deux ou quatre cations. Ces valeurs de α ne présentent que de vagues rapports avec les valeurs expérimentales données dans le tableau XI.

En utilisant la première des formules (74), nous avons calculé les valeurs de u, données dans le tableau XII et accompagnées des valeurs correspondantes des distances d entre cations voisins.

TABLEAU XII

Substance	MnO	MnS	FeO	MnF_2	FeF_2	$Fe_2O_3\alpha$
d en Å	3,12	3,68	3,03	3,30	3,36	{ 2,88 { 2,94
u	— 10,4	— 10,1	— 7,7	— 11,2	— 12,7	— 84

Ces valeurs sont d'un ordre de grandeur comparable à celui des valeurs obtenues pour les ferrites.

38. Critique des résultats précédents. — Les résultats précédents appellent de nombreuses observations.

A) Les intégrales d'échange, qui sont proportionnelles à u (cf. éq. 67), sont ainsi toutes négatives alors qu'on s'attendrait plutôt à les trouver positives d'après les résultats des études antérieures sur le champ moléculaire des métaux [1]. Par exemple, dans $Fe_2O_3\alpha$, on trouve $u = -84$ pour des distances d entre atomes de fer de 2,88 Å et 2,94 Å, tandis que dans le fer α, on trouve $u = +138$ pour $d = 2,86$ Å. Dans les ferrites, on trouve des valeurs importantes de u, allant de — 20 à — 40, relatives à des distances interatomiques de 3,49 Å et 3,64 Å à côté de valeurs plus faibles, allant de 0 à — 15 pour une distance de 2,97 Å. Il en est de même pour les composés de manganèse ; dans MnO, $u = -10,4$ pour $d = 3,12$ Å, alors que les résultats antérieurs, relatifs notamment [2] au ferromagnétisme de MnBi, MnAs, MnSb, feraient plutôt prévoir que u est positif aux distances supérieures à 2,80 Å. Tous ces résultats sont incohérents et le resteraient si on faisait intervenir dans la discussion la distance entre les couches magnétiques à la place de la distance entre les atomes, ce qui serait plus rigoureux [1].

B) Dans FeF_2, MnF_2 d'une part et $Fe_2O_3\alpha$ d'autre part, les atomes de fer ne possèdent respectivement que 2 et 4 proches voisins. Malgré

(1) NÉEL. *Ann. de Physique*, [11], 1936, **5**, 232.
(2) GUILLAUD. *Thèse,* Strasbourg, 1943.

cette faible coordination, α n'est pas nul, mais égal à — 0,19, — 0,22 ou — 0,36.

C) Dans plusieurs cas, les anions, qui sont beaucoup plus gros que les cations, entourent ces derniers de si près que des interactions entre cations paraissent impossibles : c'est notamment le cas dans les ferrites, où un ion d'oxygène sépare des ions ferriques A et B et où pourtant u_{ab} est encore égal à — 40, valeur considérable.

39. L'hypothèse de la déformation de la couche magnétique. — On pourrait répondre aux objections A) par l'hypothèse d'une déformation de la couche magnétique $3d$, par rapport à la symétrie sphérique, produite par les charges positives des anions, déformation qui rapprocherait l'une de l'autre les couches magnétiques suivant la direction des liaisons Fe — Fe ou Mn — Mn et équivaudrait à un rapprochement des atomes. Cependant les déformations nécessaires paraissent trop grandes pour être très vraisemblables. En outre, les objections B) et C) subsisteraient. Sans rejeter complètement ce mécanisme, qui en tout état de cause doit jouer un certain rôle, il faut donc rechercher une autre explication.

40. L'hypothèse du superéchange. — Devant ces contradictions, il paraît nécessaire d'adopter un point de vue plus révolutionnaire en admettant qu'il existe des interactions entre les cations magnétiques, par l'intermédiaire des anions d'oxygène, de soufre ou de fluor. Depuis longtemps déjà, H. A. Kramers (1) a montré l'existence théorique de telles interactions, dites de superéchange, et H. Bizette (2) a mis en avant des arguments d'ordre chimique qui justifient cette hypothèse.

Le paramagnétisme des ions à couche vide ou complète. — Il semble bien que de telles interactions exigent que l'anion servant de « relais », tels que F^-, Cl^- ou O^{--}, prenne, tout au moins partiellement, une configuration non saturée comme $(n-1)p^5ns$, ou perde un électron pour donner $(n-1)p^5$. Un tel effet, que nous nommerons pour abréger une « déformation », paraît se manifester très directement dans un certain nombre d'autres phénomènes : il s'agit du *paramagnétisme* constant des composés comme TiO_2, V_2O_5, CrO_3, etc., sur les propriétés desquels G. Foëx a attiré l'attention à différentes reprises (3) et dont les ions possèdent une *couche magnétique vide ou incomplète*. Ce paramagnétisme constant est d'autant plus élevé que

(1) H. A. Kramers. *Physica*, 1934, **1**, 182 ; *Réunion d'Etudes sur le Magnétisme*. Strasbourg, 1939, **3**, 45.

(2) H. Bizette, *Ann. Physique*, 12e série, **1**, 1946, p. 233.

(3) G. Foëx. *J. de Physique*, 1938, **9**, 37 ; *Réunion d'Etudes sur le Magnétisme*, Strasbourg, 1939, **3**, 187.

le degré d'ionisation du cation est plus élevé, ce qui montre que la « déformation » de l'anion est d'autant plus grande que les charges positives qui l'entourent sont plus concentrées ; en outre, cette déformation doit être d'autant plus faible que l'anion est plus électronégatif : effectivement WF_6 est diamagnétique, tandis que WCl_6 possède un paramagnétisme constant. Dans le même ordre d'idées, le paramagnétisme constant superposé que le nickel possède au-dessus de son point de Curie [1], ou lorsqu'il est dilué dans du cuivre, et que l'on est amené à attribuer à la configuration $3d^{10}$, doit provenir du même mécanisme. Ce paramagnétisme, qui est de $130 . 10^{-6}$ par atome gramme, est bien plus élevé que ceux des substances citées par Foëx qui sont de l'ordre de l'ordre de $20 . 10^{-6}$, conformément à la moindre grande stabilité de la configuration $3d^{10}$ du nickel comparée à la configuration $2p^6$ de l'ion O^{--}.

41. Liaisons directes et liaisons indirectes. — Les arguments précédents montrent qu'il n'est pas déraisonnable d'admettre l'existence d'interactions entre les cations M par l'intermédiaire des anions O qui les coordonnent ; nous les désignerons par la notation M — O — M et nous les appellerons des *liaisons indirectes* par opposition avec les liaisons ordinaires M — M que nous nommerons des *liaisons directes*. De même que nous avons représenté les interactions d'échange par un coefficient u de champ moléculaire, nous représenterons les actions de superéchange par un coefficient v de champ moléculaire.

La théorie ne précise malheureusement rien sur l'ordre de grandeur de ces interactions et les facteurs dont elles dépendent, au nombre desquels il faut compter sans doute la charge électrique, la disposition géométrique et la distance des cations voisins, ainsi que l'angle des deux liaisons M — O — M. Il existe peut-être aussi des actions de super-échange d'ordre supérieur, du type M — O — O — M, M — O — O — O — M, etc... Si on considère le grand nombre des variables à côté de la rareté des données utilisables, on ne peut pas davantage conserver l'espoir de débrouiller expérimentalement cette question.

Néanmoins, pour apprécier les progrès apportés par ces nouvelles conceptions, nous ferons une hypothèse très simpliste, certainement inexacte : nous supposerons égales entre elles toutes les interactions indirectes simples, du type M — O — M qu'il est possible d'établir entre un cation et ses voisins, par l'intermédiaire des anions qui les coordonnent, et nous négligerons toutes les autres interactions indirectes.

Nous voyons d'abord que l'objection B) disparaît car l'introduc-

(1) L. Néel. *Réunion d'Etudes sur le Magnétisme*, Strasbourg, 1939, **2**, 65 ; M. Fallot. *J. de Physique*, 1944, **5**, 153.

tion des liaisons indirectes coordonne un cation avec un plus grand nombre de voisins que si les liaisons directes existaient seules, de sorte qu'il n'y a pas à s'étonner que les valeurs expérimentales de α soient toujours largement différentes de zéro. L'objection C) disparaît aussi, quant à l'objection A), nous admettrons pour la lever que les liaisons directes des ferrites et des antiferromagnétiques correspondent à des valeurs *positives* du coefficient u de champ moléculaire. Puisque les points de Curie asymptotiques des substances en question sont toujours négatifs, il en résulte alors nécessairement que le coefficient v, relatif aux liaisons indirectes, est *négatif*.

42. Détermination de u et de v. — Désignons alors respectivement par p_{aa} et q_{aa} le nombre des liaisons directes et indirectes entre un cation et ses voisins appartenant au même sous-réseau, et par p_{ab} et q_{ab} le nombre des liaisons directes et indirectes entre un cation et ses voisins appartenant à l'autre sous-réseau. Les formules (74) se généralisent alors aisément sous la forme :

$$-n = 2p_{ab}u + 2q_{ab}v\,; \qquad n\alpha = 2p_{aa}u + 2q_{aa}v, \qquad (76)$$

et permettent de calculer u et v d'après les données expérimentales, une fois connu le mode de décomposition en sous-réseaux. Comme u est positif et v négatif, le mode le plus stable correspondra aux plus grandes valeurs possibles de p_{aa} et de q_{ab}.

Le tableau XIII indique les principaux modes de décomposition possibles correspondant aux antiferromagnétiques étudiés ainsi que les valeurs correspondantes des p et des q. Pour décrire ces modes de décomposition, nous rangeons les cations par plans successifs numérotés, perpendiculaires à un certain axe Δ indiqué dans le tableau. Dans les modes I, II, IV et V, le sous-réseau A est constitué par les plans d'ordre impair, le sous-réseau B par les plans d'ordre pair. Dans les modes III et VI, le sous-réseau A est constitué par les plans $4n$, $4n+1$ et le sous-réseau B par les plans $4n+2$, $4n+3$ [1].

Les modes à adopter seront alors les modes II, IV et V, car ils sont respectivement plus stables que les modes I, III et VI.

En appliquant les formules (76), on obtient les valeurs de u et de v données dans le tableau XIV et complétées par l'indication des distances d entre cations voisins et des distances d' entre anion et cation voisins. Ces valeurs sont d'un ordre de grandeur très acceptable. Pour $Fe_2O_3\alpha$, u possède une valeur relativement grande à rattacher probablement à la proximité plus grande des atomes de fer ; quant à la grande valeur de $-v$, peut-être faut-il la rapprocher du fait que

[1] Dans le mode III, tous ces plans sont équidistants ; dans le mode VI, les plans $4n+1$ et $4n+2$ sont plus écartés que les plans $4n+2$ et $4n+3$.

les ions d'oxygène sont entourés d'ions trivalents alors que dans les autres antiferromagnétiques, ils sont entourés par des ions divalents : leur déformation doit donc être plus grande.

TABLEAU XIII

Nombre des liaisons directes ou indirectes relatives à la fragmentation des antiferromagnétiques en sous-réseaux.

Type du réseau (Ewald) . . .	B1		C4		D51	
Antiferromagnétiques correspondants	MnO FeO MnS		FeF_2 MnF_2		$Fe_2O_3\alpha$	
Mode de décomposition en sous-réseaux . . .	I	II	III	IV	V	VI
Axes Δ	quatern.	tern.	quatern.	quatern.	tern.	tern.
p_{aa}	4	6	0	2	0	3
p_{ab}	8	6	2	0	4	1
q_{aa}	14	12	4	4	6	6
q_{ab}	16	18	8	8	12	12

Cas du ferrite de cuivre. — Dans les ferrites, l'oxygène est également entouré d'ions trivalents donc les liaisons indirectes devraient être intenses. En effet l'examen du réseau cristallin des ferrites fait ressortir que la liaison entre deux atomes de fer A et B, égale à — 40

TABLEAU XIV

Substance	MnO	MnS	FeO	FeF_2	MnF_2	$Fe_2O_3\alpha$
u . . .	0	5,9	5,7	4,0	3,2	18,8
. . .	— 4,6	— 6,4	— 5,4	— 3,2	— 2,8	—30
d (Å). .	3,12	3,68	3,03	3,36	3,30	2 91 (1)
d' (Å). .	2,21	2,61	2,14	2,12	2,11	2,03 (1)

(1) Valeur moyenne.

dans Fe_2O_3CuO, est constituée par une liaison directe Fe — Fe et une liaison indirecte Fe — O — Fe. Comme la valeur u de la liaison directe est probablement très faible à cause de la grande distance Fe — Fe (3,49 Å), la valeur v_{ab} de la liaison indirecte doit être voisine de — 40, valeur élevée comparable à celle de $Fe_2O_3\alpha$. Quant aux liaisons entre deux atomes de fer B, égale à — 15 (Fe_2O_3CuO) ou à 0,6 (Fe_3O_4), elles sont égales à la différence entre une liaison directe u_{bb} positive et deux liaisons indirectes négatives v_{bb}. Comme l'entourage des ions O^{--} est très dissymétrique, il n'est pas probable que v_{bb} soit égal à v_{ab}. Enfin, il semble qu'il faille attribuer les interactions AA à des liaisons indirectes du type Fe — O — O — Fe qui seraient de l'ordre de — 4.

43. Conclusions. — En résumé, l'introduction du superéchange et des liaisons indirectes apporte un peu de clarté dans l'interprétation des propriétés magnétiques des ferrites et des antiferromagnétiques, moyennant l'adoption de valeurs de u et de v d'un ordre de grandeur raisonnable et compatible avec ce qu'on sait par ailleurs. Cependant, on ne pourra faire des progrès dans la discussion de ces phénomènes que lorsqu'on disposera d'une théorie plus détaillée de ce genre d'interactions.

Toutes les liaisons indirectes de superéchange que nous avons rencontrées jusqu'ici étaient des liaisons négatives, favorisant l'orientation antiparallèle des moments magnétiques des deux cations. Il est permis cependant de douter de la généralité de ce résultat : on sait en effet qu'il existe un alliage de Heusler $MnAlCu_2$ dans lequel le ferromagnétisme est lié à l'existence d'une surstructure où chaque atome de manganèse est directement entouré de 8 voisins de cuivre situés à la distance de 2,57 Å, tandis que les premiers voisins de manganèse sont situés à une distance de 4,20 Å, distance telle que les liaisons directes Mn — Mn sont certainement négligeables. Le ferromagnétisme provient donc de liaisons indirectes Mn — Cu — Mn *positives*, dans lesquelles les ions de cuivre qui servent de relais sont dans la configuration $3d^{10}$.

APPENDICE I

Calcul de l'aimantation spontanée.

Soit à calculer numériquement, en fonction de T, les solutions du système (cf. § 10) :

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{J}_a &= M_j B_j\left[\frac{M_j n(\alpha\lambda\mathfrak{J}_a + \mu\mathfrak{J}_b)}{RT}\right]\\ \mathfrak{J}_b &= M_k B_k\left[\frac{M_k n(\beta\mu\mathfrak{J}_b + \lambda\mathfrak{J}_a)}{RT}\right]\end{aligned}\right\} \qquad (77)$$

relatif pour plus de généralité à des atomes A et B différents, de nombre quantique interne j et k. Posons :

$$u = \frac{M_j n}{RT}(\alpha\lambda\mathfrak{J}_a + \mu\mathfrak{J}_b); \qquad v = \frac{M_k n}{RT}(\beta\mu\mathfrak{J}_b + \lambda\mathfrak{J}_a). \qquad (78)$$

Proposons-nous de trouver un point pour lequel :

$$\frac{\mathfrak{J}_a}{\mathfrak{J}_b} = \frac{M_j B_j[u]}{M_k B_k[v]} = \varphi, \qquad (79)$$

φ étant un nombre donné *a priori*.

En éliminant $\mathfrak{J}_a$, $\mathfrak{J}_b$, $B_j[u]$ et $B_k[v]$ entre les équations précédentes, on obtient :

$$\frac{u}{v} = \frac{M_j}{M_k}\,\frac{\alpha\lambda\varphi + \mu}{\beta\mu + \lambda\varphi} = \Psi. \qquad (80)$$

Ψ est donc connu en fonction de φ.

En prenant les logarithmes, ces deux dernières équations s'écrivent :

$$\begin{aligned}\log B_j[u] - \log B_k[v] &= \log\frac{M_k\varphi}{M_j}\\ \log u - \log v &= \log\Psi.\end{aligned} \qquad (81)$$

Si nous avons tracé préalablement sur un graphique les deux courbes C et C′ d'équations :

$$(C)\ \left\{\begin{aligned}x &= \log B_j[u]\\ y &= \log u\end{aligned}\right. \qquad (C')\ \left\{\begin{aligned}x &= \log B_k[v]\\ y &= \log v\end{aligned}\right. \qquad (82)$$

il s'agira donc de trouver deux points M et M′, respectivement placés sur les courbes (C) et (C′), tels que la différence des ordonnées soit égale à $\log\frac{M_k\varphi}{M_j}$ et la différence des abscisses égale à $\log\Psi$. Cette opération s'effectue très aisément au moyen d'un transparent.

v et $B_k[v]$ ayant été ainsi déterminés, on calcule ensuite T par la formule suivante, déduite de (78) et de (79) :

$$\frac{RT}{M_k^2 n} = (\beta\mu + \lambda\varphi)\frac{B_k[v]}{v}, \tag{83}$$

ainsi que l'aimantation spontanée résultante $\mathfrak{J}_s$:

$$\mathfrak{J}_s = \lambda\mathfrak{J}_a - \mu\mathfrak{J}_b = (\lambda\varphi - \mu)M_k B_k[v]. \tag{84}$$

En choisissant successivement différentes valeurs de φ, on construira ainsi point par point la courbe cherchée.

Point de Curie. — Au point de Curie, u et v sont infiniment petits, donc, d'après les équations (7) et (79) :

$$\varphi = \frac{M_j(j+1)ku}{M_k(k+1)jv}, \tag{85}$$

et en reportant cette valeur dans (80), on voit que φ est racine de l'équation du second degré :

$$\frac{\lambda C_k}{C_j}\varphi^2 + \left(\frac{\beta\mu C_k}{C_j} - \lambda\alpha\right)\varphi - \mu = 0. \tag{86}$$

APPENDICE II

Calcul de l'aimantation spontanée au voisinage du point de Curie.

Dans les équations fondamentales (24), $\mathfrak{J}_a$ et $\mathfrak{J}_b$ étant très petits, on peut développer en série B_j sous la forme donnée en (7). Posons alors :

$$U = \frac{R}{Mn}(\alpha\lambda\mathfrak{J}_a + \mu\mathfrak{J}_b); \qquad V = \frac{R}{Mn}(\beta\mu\mathfrak{J}_b + \lambda\mathfrak{J}_a). \tag{87}$$

En se limitant aux termes en U^3 et V^3, les équations (24) se transforment en :

$$\left.\begin{aligned} \frac{V - \beta U}{1 - \alpha\beta} - \frac{\lambda CU}{T} &= -\frac{\lambda DU^3}{T^3} \\ \frac{U - \alpha V}{1 - \alpha\beta} - \frac{\mu CV}{T} &= -\frac{\mu DV^3}{T^3} \end{aligned}\right\} \tag{88}$$

en posant pour abréger :

$$C = \frac{M^2 n}{R}\frac{j+1}{3j}; \qquad D = \frac{M^2 n}{R}\frac{[(j+1)^2 + j^2](j+1)}{90j^3}. \tag{89}$$

Quand T tend vers le point de Curie θ, le rapport U : V tend vers une certaine limite k solution des deux équations (88) écrites sans second membre :

$$\frac{1-\beta k}{1-\alpha\beta} - \frac{\lambda C k}{\theta} = 0\,; \qquad \frac{k-\alpha}{1-\alpha\beta} - \frac{\mu C}{\theta} = 0\,; \tag{90}$$

k est alors la racine positive de l'équation suivante obtenue en éliminant θ entre les deux équations (90) :

$$\lambda k^2 + (\beta\mu - \lambda\alpha)k - \mu = 0. \tag{91}$$

A une température T, inférieure au point de Curie et très voisine de celui-ci, on peut poser :

$$T = \theta - t\,; \qquad U : V = k + \varepsilon, \tag{92}$$

où t et ε sont des infiniment petits.

En substituant ces expressions dans les équations (88), on obtient, en négligeant les infiniment petits d'ordre supérieur à t, deux équations linéaires et homogènes en t, ε et V^2, d'où on tire notamment, en éliminant ε et compte tenu de (91) :

$$\lambda k + \frac{\mu}{k} = \frac{DV^2}{C\theta t}\, k\left(k^2\lambda + \frac{\mu}{k^2}\right). \tag{93}$$

Mais d'autre part, on déduit des équations (87), (90) et (91) qu'en négligeant les infiniment de l'ordre de $t^{3/2}$, l'aimantation spontanée s'écrit :

$$\mathfrak{I}_s = \lambda\mathfrak{I}_a - \mu\mathfrak{I}_b = \frac{RVC\sqrt{k}}{Mn\theta}\left(\lambda\sqrt{k} - \frac{\mu}{\sqrt{k}}\right), \tag{94}$$

et en remplaçant V par sa valeur tirée de (93) :

$$\mathfrak{I}_s = M\frac{j+1}{3j}\left(\lambda\sqrt{k} - \frac{\mu}{\sqrt{k}}\right)\sqrt{\frac{Ct\left(\lambda k + \frac{\mu}{k}\right)}{D\theta\left(\lambda k^2 + \frac{\mu}{k^2}\right)}}\,. \tag{95}$$

Pour $j = \frac{5}{2}$, on trouve que :

$$\frac{j+1}{3j}\sqrt{\frac{C}{D}} = 1{,}486, \tag{96}$$

d'où l'expression (34) donnée plus haut.

LA DURÉE D'ÉMISSION DES SOLUTIONS FLUORESCENTES

Par L. BRUNINGHAUS

SOMMAIRE. — *Le présent travail est principalement consacré à l'établissement d'un nouveau fluoromètre basé sur l'électro-biréfringence du quartz piézoélectrique. En dépit de difficultés considérables de réalisation, des mesures ont pu être effectuées, dont les résultats sont de l'ordre de grandeur prévu.*

INTRODUCTION

La fluorescence. — Je ne crois pas bien utile de redonner après tant d'autres une définition détaillée de la fluorescence. Brièvement, on peut dire que la fluorescence est une *photoluminescence* qui se caractérise, non pas tant par une durée d'émission extrêmement petite, que par l'invariance de cette durée vis-à-vis de la température.

En particulier, ce caractère différencie la fluorescence du phénomène avec lequel on risque le plus de la confondre — la phosphorescence — qui est au contraire une photoluminescence à durée indéfiniment accrue par abaissement graduel de la température (Jean Perrin).

On établira également une distinction nette entre les *fluorescences des solutions* faisant l'objet du présent travail, et les *résonances optiques* que présentent certains gaz monoatomiques. Les résonances sont des fluorescences excitées par une radiation monochromatique déterminée, et qui réémettent avec intensité une radiation de même fréquence. Les fluorescences des solutions, ou fluorescences proprement dites, se produisent au contraire avec *changement de fréquence* : les spectres de la lumière excitatrice absorbée et de la lumière émise sont différents, et peuvent présenter, outre une partie commune, des parties qui ne le sont pas. La relation entre les deux spectres s'exprime de façon qualitative par la règle bien connue de Stokes, dont il résulte que la bande de fluorescence est généralement (1)

(1) Certaines exceptions à cette règle sont aujourd'hui bien connues.

plus ou moins désaxée vers les basses fréquences par rapport à la bande d'absorption excitatrice.

Rappel du mécanisme de la fluorescence. — Il est indispensable pour ce qui va suivre d'avoir des notions précises sur le mécanisme de l'émission par fluorescence, et je vais tout d'abord en donner les grandes lignes.

L'idée que l'on se fait actuellement de la fluorescence est basée sur l'application à ce phénomène de la théorie quantique, et celle-ci s'est en effet montrée capable d'en expliquer les caractères distinctifs que je viens de résumer.

Par analogie avec ce qui se produit au cours des réactions photochimiques, l'on a été conduit à admettre que les molécules de la substance fluorescente sont en principe susceptibles de deux états distincts, d'énergies internes différentes, — l'état normal et l'état

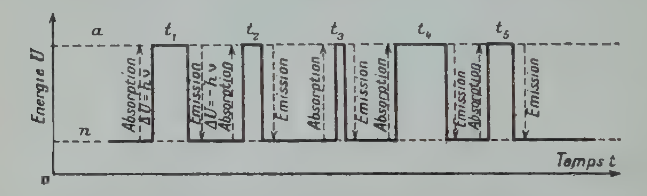


Fig. 1. — Définition de la vie moyenne des molécules fluorescentes dans l'état activé.

activé [1], — le passage de l'un à l'autre ne pouvant se faire que de façon discontinue. L'absorption de la lumière correspond au passage de l'état normal à l'état activé, la molécule empruntant au faisceau lumineux incident un quantum de la radiation excitatrice, tandis que l'émission résulte du phénomène inverse. Les deux processus, quasi instantanés, sont séparés par un temps court mais fini, d'ailleurs variable, et qui oscille autour de ce qu'on appelle la *vie moyenne* de la molécule dans l'état activé.

On peut, en première approximation, représenter ce mécanisme par le schéma énergétique suivant (fig. 1), où n et a représentent respectivement les énergies de la molécule dans les états normal et activé, $h\nu$ le quantum d'énergie lumineuse mise en jeu, et t_1, t_2, ... t_n, ... les vies successives de la molécule activée.

(1) Nous allons voir bientôt qu'en réalité l'on a été conduit à postuler un grand nombre d'états normaux et d'états activés possibles pour une même sorte de molécules; mais pour le moment nous nous limitons au schéma le plus simple.

La vie moyenne (¹) est donnée par

$$\tau = \frac{t_1 + t_2 + \ldots + t_{n-1} + t_n}{n}$$

Bien entendu, au même instant un nombre énorme de molécules de la substance fluorescente dissoute est le siège de ces phénomènes, sans que cela implique, cela se conçoit, aucune idée de synchronisme.

On voit que cette explication élémentaire ne rend pas compte du changement de fréquence ; elle n'est donc rigoureusement valable que pour les résonances optiques. Pour comprendre le changement de fréquence caractéristique des fluorescences, l'on doit tenir compte de ce que la molécule, après absorption du quantum $h\nu_1$ (voir fig. 2),

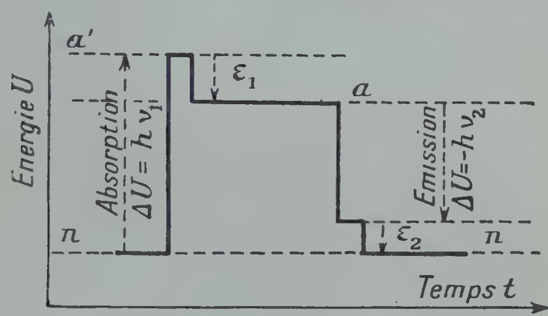


Fig. 2. — Théorie du changement de fréquence.

se trouve dans un état oscillatoire a qui ne correspond en général pas à l'équilibre avec le milieu, et qui s'amortit presque instantanément en cédant une petite quantité d'énergie cinétique ε_1 aux molécules environnantes du solvant, pour se trouver en l'état mécaniquement stable a. Au bout d'un temps t, la molécule va se désactiver sponta-

(¹) Ceci est la vie moyenne pour la molécule envisagée. On peut donner une définition plus générale, prise pour l'ensemble des molécules :

$$\tau = \frac{t_1 dn_1 + t_2 dn_2 + \ldots}{\int dn}$$

où dn_1 représente le nombre de molécules dont la vie, à un instant donné, est t_1 ; dn_2 le nombre de molécules dont la vie, au même instant, est t_2 ..., etc. Lorsque le régime permanent est atteint, τ conserve, naturellement, une valeur invariable, car, bien que dn_1, dn_2 ..., etc., varient en fonction du temps, la somme $t_1 dn_1 + t_2 dn_2 + \ldots$ reste, elle, invariable, — ce qui est précisément une façon d'exprimer que le régime permanent est réalisé.

nément, mais le phénomène se compliquera de même, pour des raisons similaires, avec déchet d'énergie ε_2, de sorte que le quantum disponible sera $h\nu_2 < h\nu_1$, et que la lumière rayonnée aura donc une fréquence $\nu_2 > \nu_1$ [1].

Ce que nous venons de dire est relatif à une molécule particulière. Si l'on considère les diverses molécules formant la solution, il n'y a pas pour ces molécules des états bien définis n et a', a et n', mais bien un grand nombre de ces états, qui diffèrent les uns des autres par leurs énergies internes respectives et par la proportion variable dans laquelle y figure la fraction de leurs énergies internes transformables en énergie cinétique. Les fréquences ν_1 et ν_2 font donc en réalité partie d'une suite continue (à notre échelle) de fréquences, ce qui explique l'étalement bien connu des bandes, tant d'absorption que de fluorescence. Mais, dans l'ensemble, les fréquences des radiations absorbées sont en général plus grandes que celles des radiations émises, et l'on voit donc que cette esquisse rend compte de la règle de Stokes.

Rendement lumineux [2]. — Nous avons admis jusqu'à présent que, lorsqu'une molécule a été activée par absorption d'un photon, elle va tôt ou tard se désactiver par émission d'un photon de fréquence en général légèrement plus petite. Pourtant, il existe des causes de désactivation sans émission, par exemple par conversion totale de l'énergie de la molécule activée en énergie cinétique. Donc, une question de rendement se pose. On appelle *rendement lumineux* ρ d'une fluorescence *le rapport du nombre de photons réémis au nombre de photons absorbés*. Nous donnerons un peu plus loin une expression simple de cette grandeur.

Loi d'émission des solutions fluorescentes [2]. — Considérons une solution fluorescente très étendue, irradiée depuis un temps assez long pour que le régime stationnaire puisse y être considéré comme atteint. A un instant donné (instant zéro), on intercepte brusquement le faisceau incident.

Soient N_0 le nombre de molécules activées par lui existant à cet instant dans le liquide, et N le nombre de ces molécules qui y subsistent à l'instant t. Entre les instants t et $t + dt$, $-dN$ molécules activées se désactivent. Sur ces $-dN$ molécules qui se désactivent, un certain nombre dn_1 le font avec émission de lumière ; les autres le font sans émission, mais par transformation du quantum disponible en énergie cinétique, et soit dn_2 le nombre de ces dernières.

(1) Dans le cas des résonances, la grande distance entre les molécules (gaz raréfié) rend ce mécanisme très improbable.

(2) Pour plus de détails, voir F. Perrin. *Ann. Phys.*, **12** (1929), 169.

Les rapports

$$\frac{dn_1}{N} = A dt \qquad \frac{dn_2}{N} = C dt$$

sont les probabilités respectives de la désactivation avec émission et sans émission pendant le temps *dt*.

Pour une solution assez étendue, A et C sont des constantes ; elles sont en particulier indépendantes de l'instant *t* considéré. En effet, 1° la désactivation avec émission est un phénomène de hasard indépendant des autres modes de désactivation : sa probabilité pour un intervalle de temps *dt donné* est constante ; 2° les causes de désactivation cinétique en solution étendue sont constantes, et par conséquent la probabilité de désactivation cinétique en un temps fixe *dt* est également constante. Ainsi, on aura :

$$-\frac{dN}{N} = \frac{dn_1}{N} + \frac{dn_2}{N} = (A + C)dt. \qquad (1)$$

A et C étant des constantes, l'intégration est dès lors immédiate et donne :

$$N = N_0 e^{-(A+C)t}. \qquad (2)$$

Il importe d'introduire dans ce résultat la vie moyenne τ des molécules à l'état activé. On a, par définition (voir plus haut la note de la page 201).

$$\tau = \frac{t_1 \times (-dN_1) + t_2 \times (-dN_2) + \dots}{N_0} \qquad (3)$$

ou :

$$\tau = -\frac{1}{N_0}\int_0^\infty t dN. \qquad (4)$$

Intégrons par parties :

$$\int_0^\infty t dN = [tN]_0^\infty - \int_0^\infty N dt.$$

Tenant compte de (2), on voit immédiatement que $tN = 0$ pour $t = \infty$. De plus, tN est évidemment nul pour $t = 0$. Il reste donc :

$$-\int_0^\infty t dN = \int_0^\infty N dt.$$

D'après (2),

$$\int_0^\infty N dt = N_0 \int^\infty e^{-(A+C)} dt = \frac{N_0}{A+C}.$$

Ainsi :

$$\tau = \frac{1}{A + C}. \qquad (5)$$

En particulier, en un milieu où la désactivation se ferait uniquement par émission, la vie moyenne prendrait sa valeur maxima :

$$\tau_0 = \frac{1}{A} . \tag{6}$$

On peut maintenant, dans l'expression (2) de N, remplacer A + C par $1/\tau$, et écrire

$$N = N_0 e^{-t/\tau}. \tag{7}$$

Telle est la forme que prend la loi de variation du nombre de molécules activées en fonction du temps. Nous allons en déduire la loi de variation de l'intensité de la lumière de fluorescence (loi d'émission).

Cette intensité est évidemment de la forme :

$$I = k \frac{dn_1}{dt} , \tag{8}$$

k étant une constante. Comme :

$$dn_1 = NA dt$$

on a :

$$I = kNA$$

ou :

$$I = kN_0 A e^{-t/\tau}$$

ou encore, en remplaçant A par $1/\tau_0$

$$I = k \frac{N_0}{\tau_0} e^{-t/\tau}. \tag{9}$$

Appelons I_0 l'intensité initiale. En faisant $t = 0$ dans la formule précédente, on a :

$$I_0 = k \frac{N_0}{\tau_0}$$

de sorte que l'on aboutit à la relation

$$I = I_0 e^{-t/\tau}. \tag{10}$$

On voit que la loi d'émission de lumière par le liquide fluorescent contenant un très grand nombre de molécules est de forme exponentielle, avec, pour constante de temps, la vie moyenne τ des molécules dans l'état excité.

Calcul du rendement. — Appliquons la définition du rendement donnée plus haut.

Le nombre de photons émis est évidemment égal à :

$$\int_{t=0}^{t=\infty} dn_1 = \int_0^{\infty} NA dt = A \int_0^{\infty} N dt. \tag{11}$$

Le nombre de photons absorbés est évidemment égal au nombre de molécules activées à l'instant initial, soit N_0. On a donc, par définition du rendement :

$$\rho = \frac{A}{N_0}\int_0^\infty N dt \tag{12}$$

ou :

$$\rho = \frac{A}{N_0}\frac{N_0}{A+C} = \frac{\tau}{\tau_0}. \tag{13}$$

Ainsi, le rendement de fluorescence, défini comme étant *le rapport du nombre de photons réémis au nombre de photons absorbés*, nous apparaît maintenant comme égal aussi *au rapport entre la vie moyenne des molécules activées dans le liquide considéré, et la valeur qu'aurait celle-ci, dans le cas où les molécules se désactiveraient uniquement par émission* (ce qui a lieu dans un milieu très raréfié, donc, dans le cas des liquides fluorescents, pour une très faible concentration du fluorogène).

En définitive, cette égalité des deux rapports montre que la désactivation cinétique a pour effet de diminuer proportionnellement la vie moyenne τ des molécules dans l'état activé, et le nombre total $\int dn_1$ des molécules qui se désactivent avec émission de lumière. On le voit du reste immédiatement, car :

$$\left\{\begin{aligned} \int dn_1 &= \rho N_0 \\ \tau &= \rho\tau_0 \end{aligned}\right., \text{ donc } \frac{\int dn_1}{\tau} = C^{te}.$$

La relation $\tau = \rho\tau_0$ indique en particulier que si $\tau = \tau_0$, on a $\rho = 1$, fait évident *a priori*.

Durée d'émission. — En somme, l'idée qu'imposent à l'esprit les considérations précédentes est, pour la fluorescence (et du reste aussi pour la résonance), celle *d'une absorption de la lumière incidente par la molécule, absorption suivie d'une réémission indépendante* (F. Perrin), la vie moyenne étant l'intervalle de temps qui, en moyenne, sépare les deux processus. Lorsqu'on supprimera assez brusquement le flux excitateur, la fluorescence persistera pendant un certain temps, très court d'ailleurs, et dont la forme exponentielle de la loi d'émission permettra de déduire l'ordre de grandeur de la vie moyenne des molécules dans l'état excité. D'où le grand intérêt de connaître ces durées de *persistance* des fluorescences.

Divers auteurs se sont déjà attachés à les déterminer. Cependant, bien que d'importants résultats aient déjà pu être obtenus, l'on peut dire que ceux-ci, en raison de l'extrême petitesse des temps à évaluer, et par conséquent des grandes difficultés expérimentales qu'elles entraînent, n'ont été que partiels et n'ont pu atteindre qu'une précision limitée.

Objet du présent travail. — C'est pourquoi je me suis proposé, sur le conseil de M. F. Perrin, de reprendre la question de la mesure absolue directe des durées de fluorescence des solutions, par l'emploi d'une méthode que l'on pouvait s'attendre à être capable de fournir des résultats plus précis que les procédés jusqu'alors utilisés. La méthode constitue une modification de celle mise en œuvre par E. Gaviola. Cet auteur avait eu l'ingénieuse idée de faire appel au « volet électroptique de Kerr », en utilisant le nitrobenzène comme corps électrobiréfringent. Les graves inconvénients présentés par l'emploi de ce liquide ont conduit M. F. Perrin à imaginer son remplacement par un système de quartz croisés, dont l'un serait soumis à un champ oscillant de haute fréquence. Ce système joue un rôle équivalent à celui du nitrobenzène, mais sans en présenter les inconvénients.

C'est dans le but de réaliser cette idée que le présent travail a été entrepris.

CHAPITRE PREMIER

Historique.

Premiers essais. — Les premières mesures de persistance des photoluminescences à courte durée ont été tentées par E. Becquerel, au moyen de son phosphoroscope à secteurs tournants. Mais, en dehors de la fluorescence de durée relativement grande des sels d'uranyle et du rubis, cet auteur ne put mettre en évidence aucune persistance pour les autres solides ou liquides fluorescents.

Il faut arriver en 1921 pour trouver des résultats relatifs à ces derniers. Dans un travail publié à cette époque, R. W. Wood [1] expose une nouvelle méthode basée sur l'éclairement instantané d'un fil de substance fluorescente placé radialement sur un disque tournant, au moyen d'étincelles éclatant pour une position toujours exactement la même du fil. De la persistance de la fluorescence devait résulter un étalement angulaire de la lumière observée, évidemment d'autant plus grand que la fluorescence aurait été plus durable. On a là le principe d'un procédé de mesure, du reste approximatif — car la limite de la lueur est mal définie — capable pourtant de fournir un ordre de grandeur. C'est ainsi que la persistance de l'anthracène cristallisé se montra de l'ordre de 6.10^{-6} s., celle du platinocyanure de baryum de l'ordre de $2,5.10^{-6}$ s. Quant aux solutions liquides fluorescentes, elles ne fournirent que des résultats négatifs, même par l'emploi ultérieur d'un jet liquide très rapide éclairé au moyen d'une source à bords

[1] R. W. Wood. *Proc. roy. Soc.*, 99 (1921), 362.

nets, — et l'auteur put conclure que, par exemple, la durée de fluorescence de la solution de fluorescéine dans l'eau est certainement inférieure à 5.10^{-7} s.

En 1926, M. F. Perrin (1) eut l'idée d'utiliser un principe très différent, basé sur l'étude de la polarisation de la lumière de fluorescence émise par les solutions. On sait en effet depuis Weigert (2) que les solutions fluorescentes éclairées par de la lumière polarisée ou non, émettent des radiations en général polarisées (partiellement d'ailleurs).

Cette polarisation peut se comprendre aisément. On conçoit en effet que les ondes associées à l'émission d'un photon doivent être polarisées; la lumière émise par un ensemble d'oscillateurs aura donc nécessairement une certaine polarisation, si ces oscillateurs ne sont pas orientés au hasard pendant leur émission.

Or, dans le cas des solutions fluorescentes, il y a lieu de penser que chaque oscillateur moléculaire possède une orientation définie dans la molécule qui le porte, et que seuls seront excités par le flux lumineux incident ceux qui auront une orientation convenable par rapport à lui.

Ainsi, au moment où commence l'émission, il existe une anisotropie dans l'ensemble des molécules rayonnantes; mais, puisque les oscillateurs sont liés aux édifices moléculaires qui les portent, ils les suivront dans leurs mouvements d'agitation thermique, et, selon l'importance des rotations qu'elles subiront pendant leurs durées respectives d'émission, la polarisation observée sera plus ou moins grande.

Si le milieu est solide, l'agitation thermique se réduit à de très petits déplacements des molécules du fluorogène autour de leurs positions d'équilibre, sans rotation; l'anisotropie initiale subsistera pendant toute la durée de l'émission. C'est donc en solution solide que le fluorogène considéré donnera la polarisation la plus forte.

Il n'en va plus de même pour les solvants liquides, où l'agitation thermique se traduit notamment par un tournoiement désordonné des molécules, dont la vitesse varie en raison inverse de la viscosité. Il y a de ce fait une tendance vers le retour à l'isotropie ; ainsi, la polarisation observée doit diminuer en même temps que la viscosité du solvant, et tendre vers zéro avec elle.

« Comme on peut calculer l'influence de la viscosité sur la rapidité « de désorientation des molécules par suite de l'agitation thermique, « on conçoit que l'on puisse, en étudiant les variations de la polari- « sation de fluorescence en fonction de la viscosité, déterminer la « durée moyenne d'émission, c'est-à-dire la vie moyenne des molécu- « les dans l'état excité, malgré sa petitesse, les rotations d'une molé-

(1) F. Perrin. *J. Phys.*, **7** (1926), 390 ; et *Ann. Physique*, **12** (1929), 169.
(2) F. Weigert. *Verh. d. Deutsch. Phys. Ges.*, **23** (1920), 100.

« cule dissoute dans un solvant peu visqueux étant extrêmement « rapides [1] ».

On a donc là le principe d'un procédé de mesure indirecte de la vie moyenne des molécules fluorescentes. Ce procédé est basé sur la formule suivante, donnant la valeur du taux de polarisation p de la lumière rayonnée dans une direction normale au flux de la lumière polarisée incidente, en fonction de la *polarisation fondamentale* p_0 que l'on observerait s'il ne se produisait pas de rotation des molécules fluorescentes (milieu infiniment visqueux).

$$\frac{1}{p} - \frac{1}{3} = \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right)\left(1 + \frac{RT}{V\eta}\tau\right).$$

Dans cette formule, établie théoriquement par M. F. Perrin et qu'il a vérifiée expérimentalement, R est la constante des gaz, T la température absolue, τ la vie moyenne des molécules dans l'état activé, V le volume occupé dans la solution par N molécules (N étant le nombre d'Avogadro), η la viscosité de la solution.

Cette formule montre en particulier que, si $\eta = \infty$, on a $\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0}$, donc $p = p_0$; remarque qui permet de déterminer p_0 par une étude préalable de la substance envisagée, en solution dans un solvant solide.

On y voit aussi que, si $\eta = 0$, $\frac{1}{p} = \infty$, $p = 0$.

Valeur théorique de p_0. — Il est possible de montrer que p_0 est maximum, et égal à $1/2$, dans le cas où les oscillateurs émissifs, supposés linéaires, sont rigidement liés aux molécules, donc eux-mêmes incapables de tourner dans un milieu infiniment visqueux. C'est le cas d'anisotropie maxima. Pour toute anisotropie moindre, p_0 sera plus petit.

Mesure de τ. — La formule précédente peut s'écrire :

$$\frac{1}{p} = \frac{1}{p_0} + \left(\frac{1}{p_0} - \frac{1}{3}\right)\tau\frac{RT}{V\eta}.$$

Elle exprime qu'à une température donnée si, pour des solvants de viscosités différentes, les quantités V, p_0 et τ ont les mêmes valeurs, l'inverse de la polarisation de fluorescence est une fonction linéaire de l'inverse de la viscosité.

V peut se déterminer par des mesures de viscosité. On peut prendre comme variable l'expression $\frac{RT}{V\eta}$.

[1] F. Perrin. *Loc. cit.*

La vie moyenne τ est d'autre part liée au rendement lumineux ρ, ainsi que nous l'avons vu, par la relation :

$$\tau = \rho\tau_0$$

la vie moyenne τ_0 ayant, pour un fluorogène donné, sensiblement la même valeur pour tous les solvants : on peut donc admettre que, pour un même fluorogène, τ est constant quand le rendement lumineux est invariable.

Enfin, la polarisation fondamentale p_0 ne dépend que de la nature des oscillateurs moléculaires qui interviennent dans l'absorption et l'émission de lumière ; il y a donc tout lieu de penser qu'elle a aussi une valeur à peu près fixe dans toutes conditions, pour une substance donnée.

En résumé, la courbe obtenue en portant $x = \frac{RT}{V\eta}$ en abscisses et $y = \frac{1}{p}$ en ordonnées doit être une droite dont l'ordonnée à l'origine est l'inverse de la polarisation fondamentale p_0, et qui coupe la droite $y = \frac{1}{3}$ en un point d'abscisse négative, égale en valeur absolue à $1/\tau$.

L'expérience a permis de vérifier dans de larges limites, et pour des substances variées, cette allure rectiligne de la courbe.

Réciproquement, celle-ci admise, la valeur de τ en résulte immédiatement. On peut du reste aussi déterminer τ directement au moyen de la formule, si l'on a mesuré une fois pour toutes la polarisation fondamentale p_0 pour la substance étudiée et la lumière d'excitation choisie, en utilisant pour cette mesure un solvant vitreux pour lequel toute rotation des molécules est rendue impossible.

Résultats. — Voici les résultats donnés par cette méthode pour quelques fluorogènes :

Fluorogène	Solvant	Concentration	p_0	τ
Fluorescéine.	Eau-glycérine.	$2,5 \cdot 10^{-6}$ g./cm³	0,44	$0,43 \cdot 10^{-8}$ s.
Résorufine.	Eau-glycérine.	$1,5 \cdot 10^{-6}$ »	0,44	$0,31 \cdot 10^{-8}$ s.
Bisulfate de quinine.	Eau-glycérine (1)	$5 \cdot 10^{-6}$ g./cm³	0,46	$4 \cdot 10^{-8}$ s.
Anthracène.	Huile de ricin.	?	0,26	$25 \cdot 10^{-8}$ s.
Chlorophylle.	Divers solvants.	?	0,435 ; 0,11 ; 0,23 (2)	$3 \cdot 10^{-8}$ s.
Erythrosine.	?	?	0,45	$0,84 \cdot 10^{-10}$ s.

(1) Additionnée d'un peu d'acide sulfurique.
(2) Ces valeurs de p_0 correspondent respectivement à trois sortes de radiations excitatrices, rouge, violette et ultraviolette.

La méthode de F. Perrin a été ultérieurement appliquée par Mitra à la mesure de la vie moyenne relative à la fluorescéine (1), puis de la succinylfluorescéine (2) et de la succinyléosine en solution dans l'eau glycérinée et autres liquides plus ou moins visqueux pour diverses concentrations du fluorogène, pour diverses longueurs d'onde de la radiation excitatrice et à diverses températures.

Elle a été également utilisée par Makowiecka (3) sur le fluorocyclène en solution acétonique en présence de cellulose, et par S. I. Wawilow (4) sur la rhodamine B dans divers solvants.

Mesures au « volet électroptique ». — C'est R. W. Wood (5) (1921) qui eut le premier l'idée d'employer pour la mesure des très courtes durées d'extinction des fluorescences la méthode d'Abraham et Lemoine, basée sur l'effet Kerr.

Gottling (6) reprit la question en 1923, et cet auteur put faire par cette méthode des mesures avec la rhodamine B et le platinocyanure

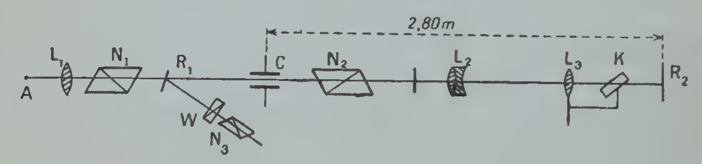


Fig. 3. — Principe du fluoromètre de Gaviola.

de baryum. Mais il ne tenait pas compte de la forte dispersion de l'effet Kerr, ce qui entache ses résultats de grosses erreurs.

C'est en 1926 que E. Gaviola (7) réussit des mesures plus précises, au moyen du même montage, mais grandement amélioré, principalement par la substitution d'oscillations électriques entretenues aux oscillations amorties précédemment utilisées.

Le principe (8) du dispositif est le suivant :

La lumière d'une lampe à arc A (fig. 3) est interrompue environ

(1) S. M. Mitra. *Ind. Journ. Phys.*, **8** (1933), 171.
(2) S. M. Mitra. *Z. Physik*, **97** (1935), 138. Voir aussi J. Chloupek. *Chem. Listy*, **27** (1933), 495.
(3) M. Makowiecka. *Acta Phys. Pol.*, **2** (1934), 357.
(4) S. I. Wawilow. *Acta Phys. Pol.*, **5** (1936), 417.
(5) R. W. Wood. *Proc. roy. Soc.*, **99** (1921), 362.
(6) P. F. Gottling. *Phys. Rev.*, **27** (1923), 566.
(7) E. Gaviola. *Ann. Physik*, **81** (1926), 681 et *Z. Physik*, **35** (1926), 748.
(8) Pour les détails, se reporter au mémoire.

10^7 fois par seconde par le système N_1CN_2 (nicol, cellule de Kerr, nicol) [1], qui est la réalisation électroptique de la roue dentée de Fizeau, mais permettant une fréquence considérablement plus grande. On applique à C des oscillations électriques entretenues.

Chaque « jet » de lumière vient exciter la fluorescence de la solution étudiée placée dans une cuve K, et les faisceaux de lumière excitée reviennent à la cellule de Kerr. Le miroir semi-transparent R_1 renvoie latéralement cette lumière de fluorescence. A l'aide du biréfringent W et du nicol N_3, on mesure la différence de phase qui se produit entre les deux composantes de la lumière de retour polarisée par le nicol N_2, en traversant la cellule de Kerr [2]. Cette différence de phase dépend de l'état électrique *actuel* de la cellule, elle est donc déterminée par le temps qui s'est écoulé depuis la sortie du jet incident de la cellule, temps qui est lui-même en relation simple avec la durée d'extinction de la lumière de la solution fluorescente K.

On voit en outre sur la figure 1 un deuxième miroir R_2. Ce miroir est mobile le long d'un banc d'optique, et peut donc être placé à des distances variables et connues de C. Il est destiné à permettre l'étalonnage de l'appareil en durées, en utilisant comme durées connues les temps mis par la lumière, en l'absence de la cuve K, pour accomplir le trajet CR_2C : en faisant varier la distance de R_2, l'on avait le moyen de réaliser des différences croissantes entre l'instant d'émission de lumière par la cellule et l'instant de retour à celle-ci du faisceau de lumière réfléchi par R_2, donc d'établir la correspondance entre la biréfringence mesurée au nicol N_3 et le retard du faisceau lumineux de retour.

Par la suite, la réflexion diffuse très gênante due à la lame R_1 conduisit l'auteur, pour s'en affranchir, à dédoubler en quelque sorte le montage, de façon à faire passer la lumière de retour dans une deuxième cellule de Kerr, groupée électriquement en parallèle avec la première, donc siège d'oscillations électriques synchrones de celles de la première, mais pour rester bref, nous nous en tiendrons au montage initial théoriquement équivalent.

Résultats des mesures. — Pour tous les détails techniques concernant ces mesures, nous renvoyons le lecteur aux mémoires précités, nous bornant à réunir en un tableau les résultats obtenus.

(1) Les nicols sont croisés. Le vecteur électrique de C est à 45° des plans de polarisation des nicols.

(2) Le biréfringent forme deux images juxtaposées dont on égalise les intensités par rotation de N_3.

Fluorogène	Durée d'extinction		
	dans l'eau	dans la glycérine	dans le méthanol
Uranine	$0,45.10^{-8}$ s.	$0,44.10^{-8}$ s.	. . . . . .
Fluorescéine	. . . .	. . . . . .	$0,50\ 10^{-8}$ s.
Rhodamine B	$0,20.10^{-8}$	$0,42.10^{-8}$	. . . . . .
Rhoduline orange . . .	$0,27.10^{-8}$	$0,43.10^{-8}$	. . . . . .
Erythrosine	$0,18.10^{-8}$	$0,24.10^{-8}$	$0,26.10^{-8}$
Tétraiodofluorescéine. .	$0,10.10^{-8}$	$0,20.10^{-8}$	$0,22.10^{-8}$
Eosine 5. B.	$0,19.10^{-8}$		$0,34.10^{-8}$
Sulfate d'uranyle . . .			$0,13.10^{-8}$
Sulfate d'uranyle dans CS_2			$0,19.10^{-8}$
Quinisarine dans le pentane.			$0,29.10^{-8}$
Verre d'urane			$> 1,5\ .10^{-8}$
Rubis.			$> 1,5\ .10^{-8}$

Remarque et conclusions. — Si nous comparons ces résultats à ceux obtenus par M. F. Perrin, nous remarquerons d'abord que les nombres relatifs à la fluorescéine (ou à l'uranine, corps très voisin) sont pratiquement concordants, car M. F. Perrin trouve $0,43.10^{-8}$ s. pour la fluorescéine, tandis que M. E. Gaviola donne $0,45.10^{-8}$ et $0,44.10^{-8}$ s. pour l'uranine ; $0,50.10^{-8}$ s. pour la fluorescéine. L'accord est très satisfaisanit eu égard à la difficulté des mesures. Mais, à côté de cet accord, il y a des résultats contradictoires, car E. Gaviola trouve d'une part des temps beaucoup trop longs pour l'érythrosine ($0,20.10^{-8}$ s. environ au lieu de $0,84.10^{-10}$ s.) et d'autre part des résultats bien trop petits pour le sulfate d'uranyle ($0,13.10^{-8}$ s. au lieu de valeurs comprises entre 10^{-4} et 10^{-3} s.).

Ceci me paraît tenir à ce que, dans ces deux cas, et surtout dans le second, l'on se trouve en dehors du champ de fonctionnement régulier du dispositif : car il est aisé de montrer que les temps mesurés doivent rester petits par rapport à la période des oscillations électriques utilisées, qui était de l'ordre de 6.10^{-8} s. Ceci n'est évidemment pas le cas des sels d'uranyle à fluorescence longue.

Ceci rend désirable l'emploi, pour les fluorescences relativement longues, d'un autre montage comportant des oscillations électriques de plus grande période que celles utilisées par Gaviola.

Une autre cause de fonctionnement incertain du montage réside dans le choix du milieu électrobiréfringent — le nitrobenzène. Ce liquide présente l'effet Kerr à un degré élevé, et c'est pourquoi il a été choisi. Mais sous l'action de la différence de potentiel à haute fréquence appliquée aux électrodes immergées dans le liquide, celui-ci s'échauffe et donne naissance à de nombreuses bulles produi-

sant une diffusion de la lumière fort gênante, vu la faiblesse de la lumière de fluorescence. A vrai dire, Gaviola indique un procédé utilisé par lui pour diminuer cet inconvénient, mais il paraît douteux qu'il ait pu s'en affranchir complètement.

Voici maintenant quelques indications bibliographiques ultérieures relatives au même montage ou à des dispositifs similaires.

En 1929, le même auteur (1) répond à une critique élevée contre sa méthode, et basée sur un prétendu retard entre l'excitation et l'émission de la fluorescence. Il montre que l'émission commence toujours au moment de l'excitation.

En 1929 également, Hupfeld (2) fait usage du même appareillage pour mesurer les durées d'émission des bandes de résonance des vapeurs d'iode, de potassium et de sodium.

En 1932, F. Duschinsky (3) emploie encore cette méthode pour mesurer la durée d'émission de la radiation de résonance de la vapeur de sodium. La principale modification introduite par l'auteur au montage de Gaviola est le remplacement du nicol de sortie par une lame de tourmaline convenablement taillée, ce qui a pour effet de rendre le dispositif plus lumineux.

A ce sujet, je dois signaler que Duschinsky indique à la fin de son mémoire la possibilité de remplacement, comme corps électrobiréfringent, du nitrobenzène par un système de quartz croisés. L'auteur énumère très exactement les avantages du dispositif, et il rend compte d'essais préliminaires, au cours desquels il fait des observations relatives aux figures obtenues avec les quartz vibrants, observations que j'ai faites moi-même de mon côté indépendamment et sans connaître les essais de Duschinsky. C'est M. Peter Pringsheim qui a bien voulu attirer mon attention sur ce travail, en me demandant lorsque j'en aurais l'occasion de mentionner le travail de son élève, ce que je fais bien volontiers ici.

Malgré les avantages du quartz sur le nitrobenzène, Duschinsky renonça pourtant à son emploi, estimant le dispositif ainsi réalisé trop peu lumineux. J'eus à vrai dire quelques difficultés à cet égard. Pourtant, je suis parvenu, ainsi qu'on le verra par la suite, à faire des mesures fidèles avec ce montage.

En 1935, W. Szymanowski (4) utilise à son tour le montage de Gaviola pour étudier la durée de vie des molécules fluorescentes. La partie essentielle du dispositif comporte encore une cellule de Kerr entre nicols croisés, mais à la sortie, au lieu de disposer, pour étudier le faisceau émergent, un biréfringent et un nicol, on place un

(1) E. Gaviola. *Phys. Rev.*, **33** (1929), 1023-1034.
(2) H. H. Hupfeld. *Z. Physik*, **54** (1929), 484.
(3) F. Duschinsky. *Z. Physik*, **78** (1932), 586-602.
(4) W. Szymanowski. *Z. Physik*, **95** (1935), 440 et 450.

nicol et un compensateur de Babinet, et c'est au moyen de ce dernier organe que l'on établit l'égalité d'éclairement des deux moitiés du champ ; l'auteur montre en effet que la course de la lame mobile du compensateur est une fonction périodique déterminée du retard du faisceau de retour, donc de la durée d'extinction de la fluorescence étudiée. L'étalonnage se fait un moyen d'un écran à réflexion diffuse que l'on substitue à la cuve fluorescente. Cet écran, ou la cuve fluorescente peuvent être placés à des distances continument variables de la cellule, ce qui permet de tracer deux courbes du compensateur, l'une en fonction des positions *du diffuseur*, et qui est la *courbe principale*, l'autre en fonction des positions de la cuve fluorescente, et qui est la *courbe de fluorescence*. Ces courbes présentent chacune un minimum. De la différence des distances des deux minima de réflexion et de fluorescence, il est possible de déduire la durée d'extinction de la matière fluorescente étudiée.

On voit que la méthode diffère des montages antérieurs en ce que, dans ceux-ci, la substance fluorescente était à une distance invariable de la cellule.

L'avantage de la méthode consiste en ce que les résultats obtenus forment un ensemble plus complet, dont il est possible de tirer des renseignements sur la forme de la courbe d'extinction.

Mais un grave désavantage est que, avec un accroissement de distance de la cuve, on aura nécessairement des pertes de lumière croissantes, ce qui restreint les applications de la méthode aux substances fortement fluorescentes (1).

J'en arrive maintenant à un groupe de méthodes basées sur un principe entièrement nouveau et qui, par sa simplicité et sa luminosité, paraît à même de supplanter bientôt tous les autres procédés de mesure des durées d'extinction.

Ces méthodes sont basées sur un effet bien connu découvert par Debye et Sears : il s'agit de l'effet de réseau produit par un système d'ondes stationnaires ultrasonores créées dans un milieu transparent, dans un liquide par exemple. C'est O. Mærcks, d'Iéna, qui semble avoir eu l'idée remarquablement ingénieuse d'utiliser cet effet pour obtenir de la lumière intermittente à haute fréquence (2). Le principe du montage est le suivant :

On éclaire violemment une première fente S_1, dont les rayons émergents sont rendus parallèles au moyen d'une lentille L_1. Le faisceau ainsi obtenu est dirigé sur une cuve contenant un liquide,

(1) Voir à ce sujet une critique de la méthode par F. Duschinsky dans *Acta physica polonica*, **4** (1936), 435-445.

(2) O. Mærcks. *Physik. Z.*, **37** (1936), 562 ; *Z. Physik*, **109** (1938), 598 et 685.

un quartz source de l'ultrason et un réflecteur parallèle au quartz. Une deuxième lentille L_2 projette l'image de S_1 sur une deuxième fente S_2. Si le quartz est mis en vibration, il apparaît dans le plan de S_2, en raison de l'action de réseau du système d'ondes stationnaires ultrasonores, plusieurs spectres de diffraction de S_1. Si par exemple la fente S_2 est bien sur l'axe de S_1, seul passe par S_2 l'ordre zéro, alors que les ordres supérieurs sont arrêtés. Le réflecteur peut être déplacé parallèlement au quartz. On règle sa distance au quartz de façon qu'elle contienne exactement un multiple de la demi-longueur d'onde de l'ultrason ; on obtient alors, comme il est bien connu, un système d'ondes stationnaires dans la cuve. Mais, évidemment, la formation de ce réseau est périodique. Si ν est la fréquence de vibration du quartz, c'est 2ν fois par seconde que l'effet de réseau se produit, et que se forment donc les spectres de divers ordres, au détriment de l'ordre O. Ainsi, l'intensité de la lumière issue de S_2 oscille périodiquement avec la fréquence 2ν.

Des mesures ont été faites [1] afin de connaître les rapports d'intensité lumineuse entre les divers ordres. De ces mesures résulte principalement que, pour une faible excitation du quartz, la moitié de l'énergie lumineuse incidente est déjà soustraite au faisceau, au détriment de l'ordre O, et que, pour un apport d'énergie suffisant, presque toute la lumière de l'ordre O peut être répartie sur les ordres supérieurs, à l'instant d'un maximum de condensation ou de dilatation, naturellement.

Sur ce principe, l'auteur a réussi à établir deux nouveaux dispositifs fluorométriques. Dans le premier montage, la détermination de la durée d'extinction s'obtient par la variation d'intensité de la lumière de retour lorsqu'on lui fait subir un deuxième passage à travers le système d'ondes stationnaires ultrasonores. Pour avoir la durée d'extinction, on détermine, comme dans la méthode de Gaviola, la position à donner à un miroir, pour que la lumière de retour subisse la même variation d'intensité que la lumière de fluorescence, lors du deuxième passage à travers le système d'ondes stationnaires.

Le deuxième montage permet d'éviter l'introduction d'un parcours lumineux variable, ce qui a pour effet d'accroître notablement la luminosité du dispositif, et de simplifier beaucoup les mesures. Comme analyseur, on utilise ici la formation d'une onde ultrasonore progressive éclairée stroboscopiquement avec, soit la lumière de fluorescence excitée par le faisceau modulé comme on l'a vu, soit la lumière directe de ce faisceau modulé. La position des ondes progressives obtenue ainsi par stroboscopie va se modifier selon que l'éclairement est dû à la lumière directe ou à la lumière de fluorescence, et

(1) Voir notamment Becker. *Ann. Physik*, **25** (1936), 373.

la modification de position des plans de condensation de l'onde progressive, aisément mesurable avec précision par photographie, donne directement la durée d'extinction, pour une fréquence connue des interruptions de lumière. La précision est de l'ordre de $0,2.10^{-9}$ sec.

En 1937, L. A. Tumermann et W. Szymanovsky [1] utilisent le même principe sous une forme légèrement différente, en ce que le milieu où s'établit le système d'ondes stationnaires est le quartz lui-même, et non plus un liquide mis en vibration par un quartz. Pour cela, le faisceau lumineux à moduler traverse un parallélipipède rectangle de quartz, placé entre deux électrodes de laiton. Celles-ci sont connectées à un oscillateur à ondes courtes de fréquence exactement égale à l'une des fréquences fondamentales du quartz. L'effet de réseau est dès lors produit par le système d'ondes stationnaires ultrasonores qui s'établit dans le quartz. La fente de sortie est ici également disposée de façon à laisser passer la figure de diffraction d'ordre zéro. La lumière issue de cette fente est alors dirigée vers un équipage mobile portant, soit la cuve fluorescente, soit un diffuseur. La radiation de fluorescence (ou diffusée) est ramenée au quartz par un système convenable de lentilles et de fente et elle y est à nouveau diffractée. Sur le faisceau diffracté on choisit l'ordre zéro, qui traverse une dernière fente de sortie et se rend à un photomètre destiné à mesurer à la manière usuelle l'intensité du faisceau émergent.

Il est évident que cette intensité dépend de la différence des phases des ondes stationnaires ultrasonores aux instants du premier et du second passage du faisceau lumineux à travers le quartz, c'est-à-dire de la distance de l'équipage mobile, et, dans le cas du liquide fluorescent, de sa durée moyenne d'émission. En traçant donc les courbes d'intensité en fonction de la distance, pour la lumière diffusée et pour la fluorescence, il est possible, ainsi que l'a montré antérieurement Szymanovsky [2], de déduire la durée moyenne de luminescence de la distance des minima des deux courbes.

Des mesures préliminaires faites au moyen de cette méthode, ont fourni des résultats en bon accord avec les mesures antérieures.

Le principal avantage sur la méthode Mærcks est que, avec une optique en quartz, elle se prête à une extension des mesures à la partie ultraviolette du spectre.

Enfin, W. Kirchhoff [3] décrit en 1940 un montage qui constitue un perfectionnement de celui des deux dispositifs de Mærcks basé

(1) L. A. Tumernann et W. Szymanovsky. *C. R. de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S.*, **15** (1937), 323-326.

(2) *Loc. cit.*

(3) W. Kirchhoff. *Z. Physik*, **116** (1940), 115-121.

sur la stroboscopie d'une onde ultrasonore progressive. Ce mémoire contient des procédés de réglage et de vérification à même de rendre service à ceux qui désireraient reprendre ces expériences. Des résultats sont donnés pour la fluorescéine et l'éosine. Ils concordent avec les valeurs antérieurement connues. On tente aussi de mesurer les durées d'extinction de la pseudoisocyanine et de substances similaires, avec comme résultat que ces temps ne sont pas mesurables avec le dispositif utilisé, ce qui amène à conclure pour ces substances à des temps d'extinction extrêmement petits, et certainement inférieurs à 10^{-9} s.

Tous les mémoires cités dans les pages qui précèdent étaient consacrés à la description d'instruments de mesure des durées de fluorescence, autrement dit de fluoromètres.

Pour être complet, il convient de signaler, pour terminer, des travaux relatifs, non plus à la construction, mais à la théorie du fluoromètre. Bien entendu, les constructeurs de fluoromètres se sont tous nécessairement préoccupés de la théorie de leur fonctionnement, et l'on trouvera donc déjà des vues théoriques dans les mémoires qu'ils ont publiés, et dont les pages précédentes donnent une brève analyse. Mais à ces mémoires viennent s'en ajouter d'autres, d'ailleurs peu nombreux, pouvant présenter une grande importance, et se consacrant exclusivement à la théorie de ces instruments.

Parmi ces mémoires, les plus importants sont sans contredit, à ma connaissance, deux notes fort intéressantes publiées par F. Duschinsky en 1933.

Le premier travail (1), qui sert en quelque manière d'introduction au second, est consacré à l'étude des variations d'intensité en fonction du temps de la radiation de résonance excitée de façon intermittente.

Le deuxième travail (2) expose une théorie générale des fluoromètres.

Comme nous aurons à revenir sur ces deux mémoires dans le prochain chapitre, destiné à esquisser cette théorie, je n'expose pas ici leur analyse qui ferait double emploi.

(1) F. Duschinsky. *Z. Physik*, **81** (1933), 7-22.
(2) F. Duschinsky. *Z. Physik*, **81** (1933), 23-42.

CHAPITRE II

Théorie des fluoromètres.

Il n'est pas douteux que l'établissement d'un instrument de mesure ou son perfectionnement sont sous la dépendance directe des conditions théoriques de son fonctionnement. Il me paraît donc indispensable de faire précéder la description du nouveau fluoromètre d'une théorie générale des instruments de ce type.

D'abord, est-on à même de faire *a priori* une théorie générale? On peut répondre sans hésiter par l'affirmative. Tous les fluoromètres modernes, dont le principe a été donné dans l'historique, se ramènent en définitive à trois organes principaux :

1° L'émetteur, chargé d'irradier, soit la substance à étudier, soit un miroir auxiliaire, au moyen de lumière dont l'intensité varie périodiquement.

2° La cuve fluorescente ou le miroir (ou un diffuseur), destinés à renvoyer de la lumière, modifiée ou non comme composition, à la suite de cette irradiation.

3° Un système récepteur, dont le but est de permettre une analyse de la radiation secondaire émanant de la substance fluorescente, au point de vue durée.

Cette communauté de disposition des fluoromètres permet une théorie générale, indépendante des mécanismes particuliers choisis pour constituer l'émetteur et le récepteur.

Pour exposer cette théorie, je ne saurais mieux faire que de fournir les résultats essentiels des deux excellents mémoires de F. Duschinsky (1) auxquels j'ai déjà fait allusion.

Avant tout se pose la question suivante :

On irradie une substance fluorescente avec une radiation dont l'intensité varie en fonction du temps selon une loi périodique quelconque. Suivant quelle loi varie l'intensité de la lumière de fluorescence ainsi excitée?

Dans son premier mémoire, Duschinsky traite le cas de l'oscillateur linéaire classique, quitte à montrer ultérieurement que l'on peut rattacher à ce cas celui de la fluorescence.

L'émetteur est supposé rayonner de la lumière à spectre discontinu. De ce spectre, on utilise une ligne de largeur finie, choisie de sorte que son axe coïncide avec l'axe d'une ligne d'absorption du milieu dont on veut exciter la radiation de résonance. L'intensité de la radia-

(1) *Loc. cit.*

tion de l'émetteur varie en fonction du temps suivant une loi périodique quelconque, représentée par la série de Fourrier :

$$I(t) = X_0 + \sum_1^\infty X_m \cos(m\Omega t - \eta_m)$$

dans laquelle m est le numéro d'ordre de chaque harmonique ($m = 1, 2, 3, ..,\infty$), η_m est la phase de cet harmonique, Ω est la fréquence du fondamental (la fréquence est en réalité $\frac{\Omega}{2\pi}$, mais il est commode pour faire bref d'étendre ce terme à Ω lui-même).

L'auteur montre que le milieu en résonance ainsi irradié émet sa radiation de résonance suivant une loi en relation simple avec la précédente, et qui se traduit par une deuxième série de Fourrier :

$$E(t) = X^0 + \sum_1^\infty \frac{X_m}{\sqrt{1 + (m\Omega\tau)^2}} \cos(m\Omega t - \eta_m - \operatorname{arc\,tg} m\Omega\tau)$$

où les lettres communes ont la même signification que dans le développement de $I(t)$, et où τ est la durée d'extinction de la radiation de résonance.

La comparaison de ces deux équations montre clairement le genre de relation existant entre l'intensité de la lumière excitatrice et celle de la lumière excitée.

On voit d'abord qu'à un terme de rang m de la fonction $I(t)$ correspond un terme de la fonction $E(t)$; mais que ce terme de $E(t)$ présente une diminution d'amplitude et un retard de phase par rapport à l'harmonique correspondant de $I(t)$. On voit aussi que plus le rang de l'harmonique est élevé, plus il se montre empreint de ce comportement. Il apparaît en particulier que le retard en phase admet une valeur limite égale à $\pi/2$, atteinte pour $m = \infty$, tandis que l'amplitude de l'harmonique est de plus en plus diminuée à mesure que m croît.

Il n'est pas inutile de se rendre compte de la signification de ces résultats dans un cas concret simple.

Supposons que $I(t)$ soit de forme sinusoïdale, telle que par exemple :

$$I(t) = 1 + \cos \Omega t.$$

On en déduit, par application des équations précédentes :

$$E(t) = 1 + \frac{1}{\sqrt{1 + \Omega^2\tau^2}} \cos(\Omega t - \operatorname{arc\,tg} \Omega\tau).$$

La courbe représentative de $E(t)$ est un peu aplatie par rapport à la courbe qui représente $I(t)$. C'est ce que l'on a appelé l'*effet d'aplatissement*. De plus, la courbe $E(t)$ est décalée par rapport à $I(t)$ dans le

sens des temps croissants. Cette configuration est représentée ci-contre (fig. 4).

Ainsi que le montrent les équations précédentes, ces deux effets sont d'autant plus importants que le produit :

$$\Omega\tau = 2\pi \frac{\tau}{T}$$

(T étant la période des variations de l'intensité lumineuse) est plus grand, c'est-à-dire :

1° que la fréquence des variations périodiques d'intensité lumineuse est plus grande ;

2° que la durée d'extinction est plus grande, donc que l'oscillateur est moins amorti.

En particulier, dans la cas limite de la réflexion, qui correspond évidemment à $\tau = 0$, $E(t)$ se transforme en $I(t)$, et les deux courbes coïncident.

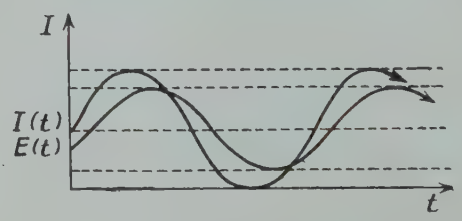


Fig. 4. — Les effets de déphasage et d'aplatissement.

Ces premiers points essentiels étant acquis, nous allons passer à la théorie proprement dite des fluoromètres, pour laquelle je m'inspire d'un deuxième mémoire de Duschinsky faisant suite au premier (1), excellent travail consacré à cette théorie (2).

Ainsi qu'on l'a vu plus haut, les traits caractéristiques d'un fluoromètre sont les suivants : une substance fluorescente est excitée *périodiquement* au moyen d'une radiation convenable. La lumière secondaire, à intensité *périodiquement* variable, est dirigée sur un récepteur, dont le mode d'action dépend à son tour *périodiquement* du temps.

On a ainsi à faire à trois fonctions périodiques du temps, qui seront désignées comme suit :

1° La fonction d'irradiation $I(t)$;

2° La fonction d'émission $E(t)$;

3° La fonction de réception $R(t)$.

(1) *Loc. cit.*

(2) F. Duschinsky. Une théorie générale des appareils destinés à la mesure des très courtes durées d'émission (fluoromètres). *Z. Physik*, **81** (1933), 23-42.

1. Esquisse de la théorie. — Afin d'être clair, prenons un exemple, tel le montage à deux cellules de Kerr de Gaviola, auquel il a déjà été fait allusion plus haut, et dont je reproduis (fig. 5) le schéma.

Dirigeons sur le premier volet un faisceau lumineux dont nous prenons l'intensité comme unité. Il en sort de la lumière dont l'intensité périodiquement variable peut être représentée par $c_1 I(t)$. Appelons de même $c_2 R(t)$ l'intensité de la lumière qui — à nouveau pour un faisceau lumineux incident d'intensité 1 — parvient, après franchissement du deuxième volet, à la plage du prisme de Wollaston dont la direction de vibration est croisée par rapport à celle du nicol N'_2 ; soit finalement $c_3 E'(t)$ l'intensité de la lumière que rayonne la substance fluorescente par incidence du faisceau d'intensité $c_1 I(t)$. Dans

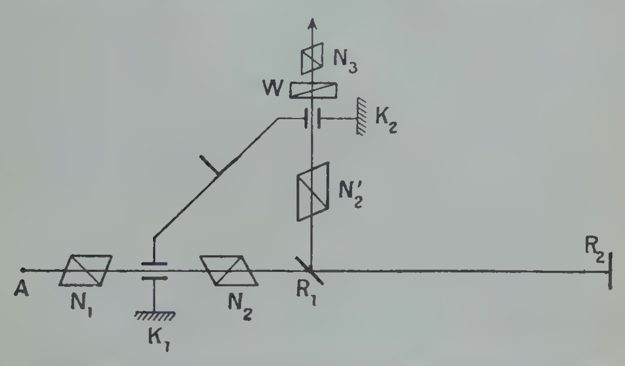


Fig. 5.. — Le système $N_1K_1N_2$ constitue le *premier volet* chargé de produire la *fonction d'irradiation* ; le système N'_2K_2 forme le *deuxième volet*, qui crée la *fonction de réception*.

K_1K_2, cellules de Kerr.
N_1N_2, nicols croisés.
N'_2, troisième nicol.
W, prisme de Wollaston.
R_1, lame semi-transparente.
R_2, miroir mobile.
N_3, nicol analyseur.

ces expressions, c_1, c_2 et c_3 sont des *constantes de normalisation* qui seront choisies en temps utile de façon opportune. Soit enfin θ le temps mis par la lumière pour accomplir le trajet $K_1R_1R_2R_1K_2$.

Comme la lumière issue du premier volet met un temps θ à parcourir ce trajet, la lumière qui tombe au temps t sur le deuxième volet est sortie du premier volet au temps $t - \theta$; son intensité est donc représentée par $c_1 I(t - \theta)$, expression où l'on donnera à la constante c_1 une valeur tenant compte des conditions expérimentales, telles que

présence de diaphragmes, pertes de lumière par réflexion ou absorption, etc.

L'intensité de la lumière qui parvient à la plage du Wollaston croisée sur N'_2 sera donc :

$$J_I^{\perp} = c_1 c_2 I(t - \theta).R(t). \qquad (1)$$

et nous pouvons répéter pour c_2 ce qui vient d'être dit pour c_1.

Mais, ce que l'on observe en fait au cours des mesures est la valeur moyenne dans le temps de $J_I^{\perp}$. Comme la durée d'une observation est nécessairement très longue par rapport à la période fondamentale T de la fonction $I(t)$, la valeur moyenne de $J_I^{\perp}$ sera représentée par

$$\overline{J_I^{\perp}} = \frac{1}{T}\int_0^T J_I^{\perp} dt.$$

Si d'ailleurs il apparaît sur l'une des plages du prisme de Wollaston l'intensité $c_2 R(t)$, pour un choix convenable de c_2 l'intensité qui apparaîtra sur l'autre plage sera égale à $c_2[1 - R(t)]$, la lumière incidente se présentant à nouveau avec l'intensité 1. De sorte que l'intensité lumineuse sur la plage à vibration parallèle à celle de N'_2 par irradiation de $c_1 I(t - \theta)$ a pour valeur :

$$J_I^{\parallel} = c_1 c_2 I(t - \theta)[1 - R(t)] \qquad (2)$$

ce qui donne pour rapport des valeurs moyennes :

$$\frac{\overline{J_I^{\perp}}}{\overline{J_I^{\parallel}}} = \frac{\overline{I(t - \theta).R(t)}}{\overline{I(t - \theta)} - \overline{I(t - \theta).R(t)}} \qquad (3)$$

Ce rapport est donc indépendant de c_1 et c_2. Il est par suite mesurable.

(3) est en définitive une certaine fonction de θ ; c'est à la courbe représentative de cette fonction que l'on donne le nom de *courbe du miroir*, car elle sera en fait tracée expérimentalement en faisant varier la distance du miroir à la lame semi-transparente R_1, ce qui fait évidemment varier θ, et en mesurant, par un procédé que nous verrons, la valeur corrélative du rapport $\overline{J_I^{\perp}}/\overline{J_I^{\parallel}}$. Il est aisé de voir, et c'est du reste un fait que nous préciserons, que, les fonctions $I(t)$ et $R(t)$ étant dans leur période fondamentale en concordance de phase, la courbe du miroir présente des maxima pour $\theta = nT$ et des minima pour $\theta = \left(n + \frac{1}{2}\right)T$, avec $n = 0, 1, 2, 3\ldots$

Substituons maintenant à la lame semi-transparente R_1 le milieu à étudier, sans modifier quoique ce soit d'autre. Il apparaîtra alors aux deux plages du prisme de Wollaston les intensités $\overline{J_E^{\perp}}$ et $\overline{J_F^{\parallel}}$, dont

on obtient le rapport en remplaçant simplement dans l'équation (3) $I(t - \theta)$ par $c_3E'(t)$ (et négligeant pour le moment l'effet des distances de K_1 à R_1 et de R_1 à K_2). Dans l'expression ainsi obtenue c_3 se laisse éliminer ; nous le conserverons cependant, pour une raison qui apparaîtra bientôt. On a donc :

$$\frac{\overline{J}}{\overline{J_E^{\parallel}}} = \frac{\overline{c_3E'(t).R(t)}}{\overline{c_2E'(t)} - \overline{c_3E'(t).R(t)}}. \tag{4}$$

Ce rapport d'intensités est en somme le résultat direct de la mesure, et ce seront ses différentes valeurs qui révéleront les variations de la durée d'extinction selon la substance étudiée. Pour le déterminer, on cherche par tâtonnement quelle est la distance du miroir qui donne le même rapport d'intensités. Lorsque ce réglage est réalisé, on peut écrire :

$$\frac{\overline{J_I^{\perp}}}{\overline{J_I^{\parallel}}} = \frac{\overline{J_E^{\perp}}}{\overline{J_E^{\parallel}}}$$

ou :

$$\frac{\overline{I(t-\theta).R(t)}}{\overline{I(t-\theta)} - \overline{I(t-\theta).R(t)}} = \frac{\overline{c_3E'(t).R(t)}}{\overline{c_3E'(t)} - \overline{c_3E'(t).R(t)}} \tag{5}$$

On peut toujours choisir la constante de normalisation c_3, de sorte que l'on ait :

$$\overline{I(t-\theta)} = \overline{c_3E'(t)}. \tag{6}$$

Un tel choix étant fait, posons :

$$c_3E'(t) = E(t). \tag{7}$$

Dans ces conditions, de (5) ainsi transformée résulte l'égalité :

$$\overline{I(t-\theta).R(t)} = \overline{E(t).R(t)}. \tag{8}$$

[On peut encore remarquer sur (6) que, la fonction $I(t)$ étant périodique, on a :

$$\overline{I(t-\theta)} = \overline{I(t)} = C^{te}].$$

Les deux membres de l'équation (8) étant des valeurs moyennes, sont indépendantes du temps t. Le premier membre dépend de deux variables seulement, la période fondamentale T et la différence de

phase qui correspond à θ, intervenant du fait du parcours de la lumière. Le deuxième membre comporte de même deux variables, d'une part le même T, d'autre part τ, la durée d'extinction à mesurer. On verra du reste que ces trois variables ne figurent dans les expressions considérées que par les rapports θ/T et τ/T. On peut donc mettre l'équation (8) sous la forme :

$$f\left(\frac{\theta}{T}\right)=g\left(\frac{\tau}{T}\right). \tag{8'}$$

Si l'on connaît les fonctions f et g, ainsi que θ/T, on peut alors résoudre par rapport à τ/T, ce qui donnera τ lui-même, pour une valeur connue de la période T. Tel est l'essentiel des méthodes fluorométriques.

2. L'équation principale. — On appelle *équation principale* la forme pratique donnée à l'équation (8). Nous allons d'abord rendre cette équation plus rigoureuse en tenant compte du parcours de K_1 à R_1 et de R_1 à K_2 que nous avions tout d'abord négligé, et qui, pour une raison qui apparaîtra plus loin, porte le nom de *parcours lumineux nuisible*.

En effet, on a appelé plus haut $c_3E'(t)$ l'intensité lumineuse que présente au temps t la substance fluorescente par incidence de $c_1I(t)$. Il y a là une sorte d'incompatibilité, car l'intensité lumineuse de la substance au temps t résulte nécessairement de l'arrivée de lumière issue du premier volet un peu avant — à cause de la durée du parcours K_1R_1. D'autre part, nous avons représenté par $c_3E'(t).R(t)$ l'intensité de la lumière issue de la substance et sortie au temps t du deuxième volet. Ici aussi, la lumière de la substance reçue par le deuxième volet au temps t a été émise par la substance un peu avant, et est sortie du premier volet encore un peu avant. On peut donc dire qu'il existe entre les fonctions $E(t).R(t)$ et $I(t-\theta).R(t)$ une certaine différence de phase due au parcours lumineux nuisible. Il est du reste plus simple de distinguer aussi au premier membre de l'équation les deux parcours $K_1R_1K_2$ et $R_1R_2R_1$. Nous allons donc réserver maintenant le symbole θ exclusivement au temps que met la lumière à accomplir le parcours $R_1R_2R_1$. L'équation (8) prend alors la forme :

$$\overline{I(t-t_l-\theta).R(t)}=\overline{E(t-t_l).R(t)} \tag{9}$$

dans laquelle t reste l'*instant où le deuxième volet reçoit la lumière* (soit du miroir R_2 pour le premier membre de l'équation, soit de la substance pour le second). Cette lumière est celle émise par la substance (ou réfléchie par la lame semi-transparente) au temps

$t - \theta_2$, elle-même excitée par la lumière sortie du premier volet à l'instant $t - \theta_2 - \theta_1$, en posant :

$$\theta_1 = \frac{K_1 R_1}{c} \qquad \theta_2 = \frac{K_2 R_1}{c}$$

(c étant la vitesse de la lumière) ; et en posant $\theta_1 + \theta_2 = t_l$, l'équation prend bien la forme (9).

Pour abréger les écritures, posons encore :

$$\Omega t \equiv x; \quad \Omega\theta \equiv \sigma; \quad \Omega\tau \equiv \rho; \quad \Omega t_l \equiv l. \tag{10}$$

Pour raisonner sur le cas le plus général, considérons les fonctions $I(t)$, $R(t)$ et $E(t)$ comme données sous la forme de séries de Fourrier :

$$\left.\begin{aligned} I(t) &= I_0 + \sum_1^\infty (I_m \cos mx + I'_m \sin mx) \\ R(t) &= R_0 + \sum_1^\infty (R_m \cos mx + R'_m \sin mx) \\ E(t) &= E_0 + \sum_1^\infty [E_m \cos (mx - \gamma_m) + E'_m \sin (mx + \gamma_m)]. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Pour traduire l'équation (9), nous allons introduire les temps t_l et θ. Les deux premières des équations (11) deviennent :

$$I(t - t_l - \theta) = I_0 + \sum_1^\infty \left\{ I_m \cos m[x - (l + \sigma)] + I'_m \sin m[x - (l + \sigma)] \right\}$$

$$R(t) = R_0 + \sum_1^\infty (R_m \cos mx + R'_m \sin mx).$$

Occupons-nous maintenant du premier membre de (9), qui n'es autre que la valeur moyenne du produit $(I(t - t_l - \theta).R(t) = X$. On aura :

$$\begin{aligned} X = I_0 R_0 + \sum \{ & I_m \cos mx . \cos m(l + \sigma) + I_m \sin mx . \sin m(l + \sigma) \\ & + I'_m \sin mx . \cos m(l + \sigma) - I'_m \cos mx . \sin m(l + \sigma) \} \\ & \times \sum (R_m \cos mx + R'_m \sin mx) \\ & + R_0 \times \sum \{ \ldots \} + I_0 \times \sum (\ldots). \end{aligned}$$

Calculons maintenant la valeur moyenne $\overline{X}$.

$$
\begin{aligned}
\overline{X} &= I_0R_0 \\
&+ \sum I_mR_m \overline{\cos^2 mx}.\cos m(l+\sigma) &&= I_0R_0 + \sum \frac{I_mR_m}{2} \cos m(l+\sigma) \\
&+ \sum I_mR_m \overline{\sin mx.\cos mx}.\sin m(l+\sigma) = 0 \\
&+ \sum I'_mR_m \overline{\sin mx.\cos mx}.\cos m(l+\sigma) = 0 \\
&- \sum I'_mR_m \overline{\cos^2 mx}.\sin m(l+\sigma) &&= -\sum \frac{I'_mR_m}{2} \sin m(l+\sigma) \\
&+ \sum I_mR'_m \overline{\sin mx.\cos mx}\ \cos m(l+\sigma) = 0 \\
&+ \sum I_mR'_m \overline{\sin^2 mx}.\sin m(l+\sigma) &&= \sum \frac{I_mR'_m}{2} \sin m(l+\sigma) \\
&+ \sum I'_mR'_m \overline{\sin^2 mx}.\cos m(l+\sigma) &&= \sum \frac{I'_mR'_m}{2} \cos m(l+\sigma) \\
&- \sum I'_mR'_m \overline{\sin mx.\cos mx}.\sin m(l+\sigma) = 0.
\end{aligned}
$$

La valeur moyenne de X, qui n'est autre que la fonction cherchée f (voir plus haut), se réduit donc à :

$$
\left.
\begin{aligned}
f = I_0R_0 + \sum \frac{I_mR_m + I'_mR'_m}{2} \cos m(l+\sigma) \\
+ \sum \frac{I_mR'_m - I'_mR_m}{2} \sin m(l+\sigma).
\end{aligned}
\right\} \quad (12)
$$

Posons :

$$
\left.
\begin{aligned}
\frac{I_mR_m + I'_mR'_m}{2} &= P_m \\
\frac{I_mR'_m - I'_mR_m}{2} &= P'_m
\end{aligned}
\right\} \quad (13)
$$

$$
f = I_0R_0 + \sum P_m \cos m(l+\sigma) + \sum P'_m \sin m(l+\sigma)
$$

ou, en développant :

$$
\begin{aligned}
f = I_0R_0 &+ \sum (P'_m \sin ml + P_m \cos ml) \cos m\sigma \\
&+ \sum (P'_m \cos ml - P_m \sin ml) \sin m\sigma
\end{aligned}
$$

Posons encore :

$$
\left.
\begin{aligned}
P'_m \sin ml + P_m \cos ml &= U_m \\
P'_m \cos ml - P_m \sin ml &= U'_m
\end{aligned}
\right\} \quad (14)
$$

$$
f = I_0R_0 + \sum_1^{\infty} (U_m \cos m\sigma + U'_m \sin m\sigma). \quad (15)
$$

Ainsi l'intensité lumineuse qui apparaît sur l'une des plages du prisme de Wollaston est représentée sous la forme d'une série de Fourrier comme fonction de la durée du parcours lumineux $R_1R_2R_1$ (puisque $\sigma = \Omega\theta$).

La représentation analogue de $g = \overline{E(t-t_l).R(t)}$ est maintenant très simple, car la fonction $E(t)$ joue ici exactement le même rôle que $I(t-\theta)$ dans f. La différence de phase qui dans ce cas s'ajoute à celle due au parcours lumineux nuisible prend naissance du fait de la réémission progressive (et non plus instantanée comme dans le cas d'un miroir) des molécules lumineuses de la substance mise à la place de la lame semi-transparente. Aux phases $m\sigma$ dues pour f au parcours lumineux $R_1R_2R_1$ correspondent les phases γ_m dues à la durée d'extinction de la fluorescence ; aux amplitudes I_m, I'_m dans le cas du miroir, correspondent les amplitudes E_m, E'_m dans le cas de la substance. On obtient par suite immédiatement g si dans (15) on remplace I_m et I'_m respectivement par E_m et E'_m, et $m\sigma$ par γ_m. En raison de la relation démontrée plus haut page 219, on a d'ailleurs entre $E(t)$ et $I(t)$ les relations :

$$E_m = \frac{I_m}{\sqrt{1+m^2\rho^2}}\,; \qquad E'_m = \frac{I'_m}{\sqrt{1+m^2\rho^2}}\,; \qquad \operatorname{tg}\gamma_m = m\rho$$

qui nous conduisent à remplacer U_m et U'_m respectivement par :

$$\frac{U_m}{\sqrt{1+m^2\rho^2}} \qquad \text{et} \qquad \frac{U'_m}{\sqrt{1+m^2\rho^2}}\,,$$

ce qui donne :

$$g = I_0R_0 + \sum_1^\infty \left(\frac{U_m}{\sqrt{1+m^2\rho^2}} \cos\gamma_m + \frac{U'_m}{\sqrt{1+m^2\rho^2}} \sin\gamma_m \right)$$

ou, en calculant $\cos\gamma_m$ et $\sin\gamma_m$ en fonction de $m\rho$ au moyen des identités usuelles :

$$\cos\gamma_m = \frac{1}{\sqrt{1+\operatorname{tg}^2\gamma_m}} \qquad \sin\gamma_m = \frac{\operatorname{tg}\gamma_m}{\sqrt{1+\operatorname{tg}^2\gamma_m}}\,,$$

$$g = I_0R_0 + \sum_1^\infty \left(U_m \frac{1}{1+m^2\rho^2} + U'_m \frac{m\rho}{1+m^2\rho^2} \right). \tag{16}$$

Admettons maintenant que, faisant varier la distance du miroir, on ait réussi à obtenir au prisme de Wollaston le même rapport d'intensités avec la substance et avec le miroir, nous pourrons écrire l'équation :

$$\sum_1^\infty (U_m \cos m\sigma + U'_m \sin m\sigma) = \sum_1^\infty \frac{U_m + U'_m m\rho}{1+m^2\rho^2} \tag{17}$$

Ω et σ étant connus, la valeur de τ résultera en principe de cette équation (17), qui est l'*équation principale.*

On voit par là qu'il est donc nécessaire d'avoir les coefficients de Fourrier de la fonction que représente la courbe du miroir. Or, d'après (3) la courbe du miroir représente une équation de la forme :

$$\frac{\overline{J_1^{\mathrm{I}}}}{J_1^{\mathrm{II}}} = v = \frac{f}{k - f} \qquad [k = \overline{I(t)} = C^{te} = I_0\,;\, f = \overline{I(t - \theta) . R(t)}]$$

d'où nous tirons :

$$f = k \frac{v}{1 + v} \tag{18}$$

Nous verrons plus loin comment l'on obtient les valeurs successives de v. L'équation (18) montre que l'analyse harmonique de v entraîne celle de f, et cette dernière fournit les coefficients de Fourrier dont on a besoin en (17) ; car on peut remarquer que la constante k peut être choisie arbitrairement, puisque — comme il résulte de (17) — cette équation ne dépend pas des valeurs absolues des U_m et des U'_m. En particulier, on peut poser $k = 1$.

Discussion de l'équation principale et de l'équation de la courbe du miroir. — 1. — De la fonction représentée par la courbe du miroir :

$$v(\theta) = \frac{f(\theta)}{1 - f(\theta)}$$

on peut dire qu'elle a, vis-à-vis de θ, la même périodicité que $I(t)$ vis-à-vis de t. En effet, on voit d'abord immédiatement que $v(\theta)$ a même période T que $f(\theta)$, car :

$$v(\theta + T) = \frac{f(\theta + T)}{1 - f(\theta + T)} = \frac{f(\theta)}{1 - f(\theta)} = v(\theta).$$

De plus, $f(\theta)$ possède à son tour la même période que $I(t)$, comme suite à leurs représentations de Fourrier. Nous avons vu en effet que ces représentations sont :

$$I(t) = I_0 + \sum_1^\infty (I_m \cos m\Omega t + I'_m \sin m\Omega t)$$

$$f(\theta) = I_0 R_0 + \sum_1^\infty (U_m \cos m\Omega\theta + U'_m \sin m\Omega\theta).$$

Il est clair que si dans les seconds membres de ces équations on remplace respectivement t et θ par $t + T$ et $\theta + T$, ces seconds membres reprennent leurs valeurs. $I(t)$ et $f(\theta)$ admettent donc bien la même période T.

2. — Pour $\rho = 0$ (c'est-à-dire $\tau = 0$), il suit de (17) que $\sigma = 0$ (c'est-à-dire $\theta = 0$), car alors les $\cos m\sigma$ sont égaux à 1 et les $\sin m\sigma$ sont nuls.

Pour ρ et σ très petits, l'équation (17) se transforme en des expressions très simples si, soit tous les U_m, soit tous les U'_m sont nuls. Nous allons envisager ces cas limites.

3. — *a*) Si tous les U'_m sont nuls, c'est-à-dire si f est une pure série de cosinus, on aura d'après (17) :

$$\sum U_m \left(1 - \frac{m^2\sigma^2}{6}\right) = \sum U_m (1 - m^2\rho^2).$$

ce qui donne immédiatement, en développant et simplifiant :

$$\rho = \frac{\sigma}{\sqrt{2}} \quad \text{et} \quad \tau = \frac{\theta}{\sqrt{2}} \quad \text{ou} \quad \tau = 0{,}71\theta. \qquad (19)$$

Nous avons supposé tous les U'_m nuls ; ce qui peut s'écrire d'après (14) :

$$P'_m \cos ml - P_m \sin ml = 0.$$

Si d'autre part nous admettons que le parcours lumineux est négligeable, c'est-à-dire que t_l est très petit vis-à-vis de T, et qu'il n'intervient pas d'harmoniques de rang trop élevé, nous pouvons négliger les $\sin ml$, et il reste :

$$P'_m \cos ml = 0 \quad \text{ou} \quad I'_m = 0$$

ce qui entraîne d'après (13) :

$$I_m R'_m - I'_m R_m = 0 \quad \text{ou} \quad \frac{I_m}{I'_m} = \frac{R_m}{R'_m}$$

c'est-à-dire que les fonctions d'irradiation et de réception :

$$I(t) = I_0 + \sum (I_m \cos mx + I'_m \sin mx)$$
$$R(t) = R_0 + \sum (R_m \cos mx + R'_m \sin mx)$$

ont leurs harmoniques de même rang en concordance de phase. C'est ce qui arrive notamment pour le fluoromètre de Gaviola si les deux cellules de Kerr sont disposées de façon identique, ce qui est du reste le plus commode pour l'utilisation.

b) Supposons réciproquement que tous les U_m soient nuls, c'est-à-dire que f ne contienne que des termes en sinus. Alors, toujours pour le cas de ρ et σ très petits, on aura, d'après (17) :

$$\sum U'_m . m\sigma = \sum U'_m . m\rho, \quad \text{d'où : } \tau = \theta \qquad (20)$$

On montre aisément que ce résultat est obtenu si les harmoniques de même rang de $I(t)$ et $R(t)$ comportent une différence de phase égale à $\pi/2$. Ce cas ne présente d'ailleurs pas grand intérêt pratique.

4. — *Cas particulier le plus simple :* $I(t)$ *de forme sinusoïdale pure.* — Nous allons considérer maintenant des cas particuliers simples et typiques, pour lesquels il soit possible de donner à la discussion une forme plus concrète.

1er cas. — Nous supposerons d'abord les fonctions d'irradiation et de réception identiques entre elles, de forme sinusoïdale pure, et le parcours nuisible négligeable. Si nous prenons comme unité d'intensité lumineuse l'intensité maxima, le minimum d'intensité étant d'autre part nul, ce cas correspond aux égalités :

$$I(t) = R(t) = \frac{1}{2}(1 + \cos \Omega t).$$

Appliquant l'équation (17), nous obtenons immédiatement :

$$U \cos \sigma + U' \sin \sigma = \frac{U + U'\rho}{1 + \rho^2}.$$

Mais comme l est supposé négligeable, $U' = 0$ et il reste :

$$\cos \sigma = \frac{1}{1 + \rho^2} \qquad \text{et} \qquad \rho = \sqrt{\frac{1}{\cos \sigma} - 1}$$

ρ ne pouvant avoir que des valeurs réelles, la quantité sous le radical est nécessairement positive, ce qui entraîne la double condition :

$$0 \leqslant \cos \sigma \leqslant 1$$

ou :

$$0 \leqslant \sigma \leqslant \pi/2$$

ou encore :

$$0 \leqslant \theta \leqslant \frac{T}{4}$$

σ variant entre 0 et $\pi/2 = 1{,}57$, ρ varie entre 0 et $+\infty$. Ainsi, la droite d'abscisse 1,57 parallèle à l'axe des ordonnées est asymptote de la courbe $\rho = f(\sigma)$, qui est la courbe a de la figure 6.

Il est aisé de comprendre que l'on doive obtenir pour σ cette valeur limite $\pi/2$. En effet, $\tau = \infty$ signifie que l'on doit d'abord attendre un temps infini pour que la molécule excitée atteigne l'état stationnaire ; mais alors, l'intensité de la lumière émise ne décroît plus. La molécule brille avec une intensité constante, sans souci des oscillations de la lumière excitatrice. On pourrait donc remplacer le milieu fluorescent par une source de lumière d'intensité constante [1] ; ce qui conduit à

[1] Voir E. Gaviola, *l. c.*, **1**, 701.

la même mise au point que l'on obtiendrait par réflexion sur le miroir R_2 pour un parcours lumineux de durée $\theta_0 = \frac{T}{4}$. En effet, reprenons pour ce cas particulier le premier membre de l'équation (8) qui représente l'intensité moyenne observée sur l'une des plages du prisme de Wollaston lorsque, avec le miroir, le parcours lumineux dure θ. Ce premier membre est, à la constante $c_1 c_2$ près,

$$\overline{J_1^{\perp}} = \overline{I(t-\theta) . R(t)}.$$

Dans le cas présent, $I(t) = R(t) = \frac{1}{2}(1 + \cos \Omega t)$. On aura donc :

$$\overline{J_1^{\perp}} = \frac{1}{4}\, \overline{[1 + \cos \Omega(t-\theta)](1 + \cos \Omega t)}.$$

Faisons $\Omega\theta = \pi/2$.

$$\overline{J_1^{\perp}} = \frac{1}{4}\, \overline{(1 + \sin \Omega t)(1 + \cos \Omega t)}$$

et, en effectuant :

$$\overline{J_1^{\perp}} = \frac{1}{4}\, \overline{(1 + \sin \Omega t + \cos \Omega t + \sin \Omega t . \cos \Omega t]}.$$

La valeur moyenne d'une somme est égale à la somme des valeurs moyennes des termes qui la composent ; de plus, la valeur moyenne d'une fonction sinusoïdale est nulle. Il reste donc :

$$\overline{J_1^{\perp}} = 1/4.$$

Autrement dit, lorsque le miroir R_2 occupe une position telle que le parcours lumineux dure le quart de la période des oscillations de la lumière, la mise au point est la même que si la source oscillante d'intensité :

$$I = \frac{1}{2}(1 + \cos \Omega t)$$

donc d'intensité moyenne $1/2$, était remplacée par une source constante d'intensité $I' = 1/2$ (car la lumière se partage entre les deux plages du prisme de Wollaston, l'intensité sur l'une des plages est donc $1/4$) — ou que si la substance fluorescente substituée au miroir avait une période infinie. La courbe du miroir a ici pour équation :

$$\frac{\overline{J_1^{\perp}}}{\overline{J_1}} = \frac{\frac{1}{4}\, \overline{[1 + \cos \Omega(t-\theta)][1 + \cos \Omega t]}}{\frac{1}{2}\, \overline{[1 + \cos \Omega(t-\theta)]} - \frac{1}{4}\, \overline{[1 + \cos \Omega(t-\theta)][1 + \cos \Omega t]}}$$

ou, toutes simplifications faites :

$$\frac{\overline{J_1^{\perp}}}{\overline{J_1^{\parallel}}} = \frac{2 + \cos \Omega\theta}{2 - \cos \Omega\theta}$$

fonction de θ qui est $\begin{cases} \text{max. pour } \Omega\theta = 0, 2\pi, \ldots ; \text{max. égal à } 3 \\ \text{min. pour } \Omega\theta = \pi, 3\pi, \ldots ; \text{min. égal à } 1/3. \end{cases}$

On retrouve bien les maxima et minima indiqués plus haut. On remarquera d'autre part que les minima de la courbe du miroir ne sont pas nuls.

2e cas. — On va reprendre la forme sinusoïdale simple précédente :

$$I(t) = R(t) = \frac{1}{2}(1 + \cos \Omega t)$$

mais en tenant compte d'un parcours lumineux nuisible non négligeable. Prenons-le par exemple tel que :

$$l = \Omega t_l = 0{,}524$$

c'est-à-dire à peu près $\pi/6$, ce qui correspond à $t_l \# T/12$.

En se reportant aux équations (14), on obtient :

$$\begin{cases} U = P \cos l = \frac{1}{8} \cos l \\ U' = - P \sin l = - \frac{1}{8} \sin l \end{cases}$$

$$f = \frac{1}{4} + \frac{1}{8} \cos l . \cos \sigma - \frac{1}{8} \sin l . \sin \sigma .$$

L'équation (17) devient :

$$\cos l . \cos \sigma - \sin l . \sin \sigma = \frac{\cos l - \rho \sin l}{1 + \rho^2}$$

$$1 + \rho^2 = \frac{\cos l - \rho \sin l}{\cos(\sigma + l)} .$$

La courbe représentative de $\rho = f(\sigma)$, courbe b de la figure 6, admet une asymptote parallèle à l'axe des ordonnées donnée par :

$$\cos(\sigma + l) = 0 \qquad \sigma + l = \pi/2 \qquad \sigma = \pi/2 - l$$

au lieu de $\sigma = \pi/2$ pour le cas précédent.

Ainsi, le domaine dans lequel les mesures sont possibles est diminué de l, d'où le nom de *parcours lumineux nuisible* donné à $K_1R_1K_2$. Dans l'hypothèse $l = 0{,}524$ on a :

$$\sigma_m = \pi/2 - l = 1{,}57 - 0{,}524 = 1{,}046 \text{ (voir fig. 6).}$$

Le calcul complet montre que la courbe coupe d'abord l'asymptote, la dépasse pour y revenir (fig. 6). A la vérité, on n'utilise générale-

ment pas tout le domaine allant jusqu'à l'asymptote, mais seulement celui compris entre $\sigma = 0$, et la valeur de σ pour laquelle la courbe atteint une certaine pente. Eh bien, le domaine ainsi défini est également plus petit pour b que pour a, puisqu'en chaque point b a une pente plus grande que celle de a pour un point de même abscisse. Par exemple, si nous prenons comme pente limite $d\rho/d\sigma = 2$, elle est obtenue avec a pour $\sigma \# 1{,}05$, et avec b pour $\sigma \# 0{,}80$.

3[e] CAS. — L'effet du parcours nuisible se montre encore plus clairement quand on le choisit très grand. La courbe c de la figure correspond pour :

$$I(t) = R(t) = \frac{1}{2}(1 + \cos \Omega t)$$

à un parcours nuisible de $l = \pi/2$, c'est-à-dire $t_l = \frac{\pi/2}{2\pi/T} = \frac{T}{4}$. L'asymptote coïncide ici avec l'axe des ordonnées. On voit sur la figure 6, courbe c, qu'à chaque valeur de σ correspondent deux valeurs de ρ, ce qui introduit une ambiguïté dans les mesures, et la pente de la courbe prend déjà la valeur 2 pour $\sigma \# 0{,}4$.

5. — *Les fonctions fournies par les cellules de Kerr* (fluoromètre de Gaviola). — a) Si l'on fait fonctionner synchroniquement les deux cellules de Kerr K_1 et K_2 [différence de potentiel appliquée de la forme $V = V_0\left(1 + \cos 2\pi \frac{t}{T}\right)$], et si les cellules sont identiques, les fonctions identiques d'irradiation et de réception sont :

$$I(t) = R(t) = \sin^2\left[p\left(1 + \cos 2\pi \frac{t}{T}\right)^2\right]. \qquad (22)$$

On a là une fonction périodique paire de période T. p est un paramètre qui dépend de l'amplitude V_0 des variations de la différence de potentiel appliquée, de la constante de Kerr du nitrobenzène, et des dimensions de la cellule.

L'intensité maxima, valeur maxima de $I(t)$, croît d'abord avec p, et atteint pour $p = \pi/8$ la plus grande valeur possible 1 ; car lorsque le cosinus est maximum, il est égal à 1, la parenthèse vaut donc 2 et son carré vaut 4 ; on a alors $4 \times \frac{\pi}{8} = \frac{\pi}{2}$ dont le sinus est égal à 1. Si l'on fait $p > \pi/8$, alors $I(t)$, qui avait à l'intérieur d'une période seulement un maximum et un minimum, en admet de nouveaux. Si par exemple $p = \pi/2$, on voit aisément qu'il y a par période deux maxima et deux minima.

Dans le cas présent, les intégrales représentant les coefficients de Fourrier de $I(t)$ ne se laissent pas évaluer complètement. On peut alors employer la méthode numérique de Runge, qui fournit pour

les 12 premiers coefficients de la série de cosinus les valeurs suivantes :

$$\left.\begin{array}{llll} I_1 = 0{,}543 & I_4 = -0{,}047 & I_7 = 0{,}003 & I_{10} = 0{,}001 \\ I_2 = 0{,}176 & I_5 = -0{,}014 & I_8 = 0{,}000 & I_{11} = -0{,}001 \\ I_3 = -0{,}078 & I_6 = 0{,}002 & I_9 = 0{,}047 & I_{12} = -0{,}001 \end{array}\right\} \quad (23)$$

et pour la valeur moyenne :

$$I_0 = 0{,}369. \qquad (23')$$

Dans l'équation de la courbe du miroir :

$$\frac{\overline{J^{\perp}_{I}}}{J^{\parallel}_{I}} = \frac{\overline{I(t-\theta)\,R(t)}}{K - \overline{I(t-\theta).R(t)}} \qquad (3)$$

et dans l'équation (17) :

$$\sum_1^{\infty}(U_m \cos m\sigma + U'_m \sin m\sigma) = \sum_1^{\infty} \frac{U_m + m\rho U'_m}{1 + m^2\rho^2}$$

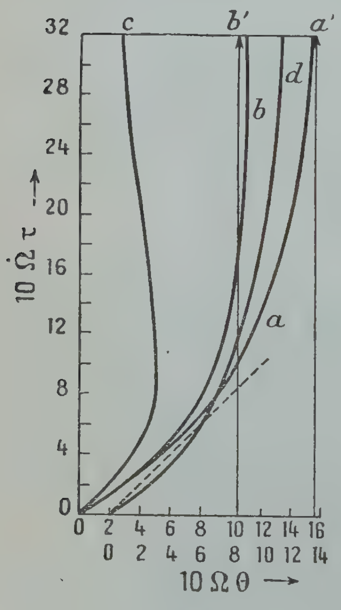


Fig 6.
Discussion de l'équation (17).

apparaissent seulement les carrés de tous ces coefficients, de sorte que les harmoniques supérieurs s'effacent fortement dans leur action. L'influence du 2e harmonique est déjà trop faible pour modifier la courbe de façon appréciable. Il a donc suffi pour construire la courbe $\rho(\sigma)$ (courbe de la figure 6) de ne prendre en considération, à côté de l'oscillation fondamentale, que le premier harmonique. Comme la courbe d ainsi obtenue a la même allure que b, on a dû la représenter sur la figure 6 avec un autre point de départ, et c'est pour elle que l'échelle des abscisses inférieure est valable. Sur les points de la droite ponctuée, on a $\rho = \sigma$, et l'on voit que pour $\sigma < 0{,}80$, on ne commet en égalant ρ et σ qu'une erreur relative de $\frac{12}{100}$ au plus (pour le parcours nuisible de $l = 0{,}300$ pour lequel la courbe a été construite). Avec σ voisin de 0,80, on a $\Delta\rho/\Delta\sigma = 2$. L'asymptote ne se trouve pas comme dans l'exemple précédent à $\sigma = \pi/2 - l$, mais à une valeur de 0,10 inférieure, soit 1,17.

b) Pour mesurer le rapport d'intensités des deux champs du prisme de Wollaston, le plus simple est de placer un nicol entre celui-ci et l'œil. Puisque les deux champs fournissent des lumières polarisées perpendiculairement l'une par rapport à l'autre, l'on peut, en amenant à un angle déterminé la direction de vibration du nicol par rapport aux deux directions de vibration du prisme de Wollaston, porter les deux plages à égalité d'éclairement (principe du photomètre de Martens). A chaque rapport d'intensités correspond un angle de rotation déterminé α. Les deux intensités à comparer étant représentées par $\overline{J\perp}$ et $\overline{J^{\parallel}}$ [voir (3)], si l'on pose que pour $\overline{J\perp}/\overline{J^{\parallel}} = 0$, l'angle de rotation est nul, on a alors l'équation [1] :

$$\frac{\overline{J\perp}}{\overline{J\parallel}} = \mathrm{tg}^2\,\alpha \qquad (24)$$

ou, en tenant compte de (3) :

$$\frac{f(\theta)}{I_0 - f(\theta)} = \mathrm{tg}^2\,\alpha.$$

Nous avons vu que l'on a supposé réalisée la condition :

$$c_2 R + c_2(1 - R) = J\perp + J^{\parallel}$$

et que par irradiation de l'intensité 1 on avait :

$$J\perp = c_2 R.$$

D'où, en divisant membre à membre :

$$\frac{J^{\perp}}{J^{\perp} + J^{\parallel}} = \frac{R}{R + 1 - R} = R(t).$$

Ainsi, grâce à une normalisation convenable de R, sa grandeur est mesurée à chaque instant par le degré de polarisation. Si l'on représente la courbe du miroir sous la forme $\alpha(\sigma)$, à l'aide des coefficients (23) et de la valeur moyenne (23'), on obtient pour $l = 0{,}300$ la courbe *a* de la figure 7. La courbe *b* (même figure) représente la fonction $\alpha(\rho)$. Elle ne dit naturellement rien d'autre que la courbe *a* (fig. 7) jointe à la courbe *d* (fig. 6), mais elle est plus claire, car les angles de rotation du nicol sont le résultat direct de la mesure. Ainsi qu'on le voit, le domaine des mesures s'étend de 63° à 37°5. Ce dernier angle de 37°5 est la mise au point pour $\tau = \infty$, et aussi celle que l'on obtient avec une source de lumière constante en R_1 (fig. 5).

Il faut remarquer à ce propos qu'il n'y a pas contradiction entre les

(1) Voir notamment F. Duschinsky. *Z. Physik*, 78 (1932), 594.

courbes de la figure 7 et les résultats précédemment obtenus. En effet, les courbes $\alpha(\sigma)$ et $\alpha(\rho)$ sont tracées en prenant pour abscisses des valeurs égales des variables indépendantes σ et ρ, alors que la mise au point du fluoromètre (valeurs de σ et de ρ qui réalisent l'égalité des éclairements des deux plages du photomètre) correspond à des valeurs en général différentes de σ et de ρ.

c) En manière de récapitulation, on peut décrire de la façon suivante la pratique d'une mesure.

Si l'on ne connaît pas les fonctions d'irradiation et de réception, on dresse d'abord la courbe du miroir :

$$\mathrm{tg}^2\,\alpha = \varphi(\theta).$$

On en déduit par le calcul la fonction f (18), et l'on détermine ses coefficients de Fourrier ; à l'aide de ceux-ci, on peut alors au

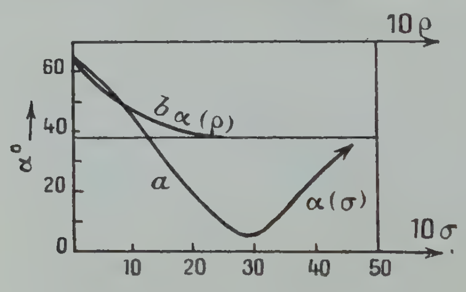


Fig. 7. — Courbes $\alpha(\sigma)$ et $\alpha(\rho)$.

moyen de (17) faire correspondre à chaque ρ le σ que fournit l'égalisation du rapport des intensités au prisme de Wollaston. Après cela, on poursuit la mesure proprement dite, c'est-à-dire que l'on détermine expérimentalement le rapport d'intensités $\overline{J_{\perp}}/\overline{J_{\parallel}}$ que donne la substance étudiée. La courbe du miroir permet alors d'établir la correspondance entre ce rapport d'intensités et σ, puis l'équation (17) conduit à la valeur de ρ qui correspond à cette valeur de σ. Puisque $\rho = \Omega\tau$, τ se déduit immédiatement de ρ, si la fréquence est connue. Puisque la courbe du miroir a la même périodicité par rapport à θ que la fonction d'irradiation par rapport à t (voir plus haut), on peut déterminer Ω au moyen de cette courbe. En effet, un maximum et un minimum successifs de la courbe du miroir sont l'un de l'autre à la distance (en durée) :

$$\theta_{\min} = T/2.$$

Les deux positions correspondantes du miroir ont entre elles la distance (en longueur) :

$$c\theta_{\min}/2 = cT/4$$

(car, la lumière faisant l'aller et retour, son parcours est égal au double de la distance des deux positions du miroir).

On a donc, en appelant d la distance entre un maximum et le minimum contigu :

$$cT/4 = d \qquad T = \frac{4d}{c}$$

$$\Omega = \frac{\pi c}{2d} . \tag{26}$$

c) Les courbes de la figure 7 sont valables sous l'hypothèse d'un ajustage électrique approprié de l'appareil. Si cet ajustage est réalisable d'une façon exacte et fidèle, on peut s'épargner de déterminer à nouveau chaque fois les coefficients de Fourrier.

Il est donc utile de pouvoir contrôler la correction d'installation du montage en conformité avec les hypothèses faites. Voici les critères simples qui se présentent à cet égard.

1° Un éloignement nul du miroir doit conduire à un angle α qui corresponde à $\sigma = l$ (a, fig. 7).

2° Si l'on ôte le nicol N_1 [1], on se trouve dans le cas d'une source de lumière constante. Corrélativement, la courbe b de la figure 7 doit donner pour τ la valeur $\tau = \infty$ Et en effet, nous avions trouvé précédemment :

$$\operatorname{tg}^2 \alpha = \frac{f(\theta)}{I_0 - f(\theta)} .$$

Or, dans le cas d'une source d'intensité constante, l'expression de f se réduit au terme constant I_0^2 [voir équation (15), en y faisant $R_0 = I_0$] ; on a donc dans ce cas :

$$\operatorname{tg}^2 \alpha = \frac{I_0^2}{I_0 - I_0^2} = \frac{I_0}{1 - I_0}$$

$$\operatorname{tg} \alpha = \sqrt{\frac{I_0}{1 - I_0}} \qquad \alpha = \operatorname{arc\,tg} \sqrt{\frac{I_0}{1 - I_0}}$$

ce qui donne numériquement, en prenant $I_0 = 0{,}369$:

$$\alpha = 37°5$$

qui est bien l'angle mentionné figure 7, courbe b, angle correspondant à la limite de τ, $\tau = \infty$, valeur de τ attribuable, comme nous l'avons vu, à une source de lumière d'intensité constante.

3° Si l'on applique aux cellules de Kerr le potentiel constant V_0, on a alors, d'après l'équation (22) :

$$I(t) = R(t) = \sin^2 p = C^{te} = I_0 = R_0$$

$$\operatorname{tg}^2 \alpha = \frac{\sin^2 p}{1 - \sin^2 p} = \frac{\sin^2 p}{\cos^2 p} = \operatorname{tg}^2 p$$

(1) Il n'est pas indifférent d'enlever N_1 ou N_2, car la lame semi-transparente S peut agir comme analyseur.

d'où $\alpha = p$. Dans l'exemple choisi qui correspond aux courbes de la figure 7, on avait $p = \pi/8$. Donc :

$$\alpha = 22^\circ 5 \ [1].$$

Telle est donc la valeur de α que l'on doit observer lorsqu'on applique à la cellule une différence de potentiel constante V_0.

f) *Autres méthodes.* — Comme il avait été prévu au début de cet exposé, on peut toujours vis-à-vis de toute méthode fluorométrique définir une fonction d'irradiation et une fonction de réception. La détermination de τ peut résulter de l'un ou l'autre des procédés suivants, dont le choix sera déterminé par l'ordre de grandeur du temps d'extinction à mesurer et par l'arrangement expérimental employé. Dans le cas des méthodes analogues de Gottling [2] et de Gaviola, on jauge l'appareil avec la courbe du miroir. Une détermination de τ est cependant aussi possible sans recourir à la valeur de la vitesse de la lumière. Résumons très brièvement le procédé sur lequel reposent les méthodes correspondantes.

Par une modification arbitraire des paramètres $p_1, p_2, \ldots p_n$ que contient la fonction d'irradiation, et que nous représenterons d'une façon générale par p_x, on obtient une variation d'intensité au récepteur :

$$g(p_x) = \overline{E(p_1, p_2, \ldots p_n, \tau, t).R(t)}.$$

Si $g(p_x)$ n'est pas indépendant de τ, comme le suppose cette équation, τ se laisse déterminer au moyen d'un nombre suffisant de points de la courbe représentative. La question de savoir si le résultat est à une seule ou à plusieurs significations dépend naturellement du genre de fonctions et de paramètres employés.

Un exemple permettra de préciser ces considérations générales. Soient $I(t)$ et $R(t)$ connues, telles que par exemple l'une de celles qui ont été étudiées plus haut :

$$I(t) = R(t) = \frac{1}{2}(1 + \cos \Omega t).$$

A la radiation de résonance correspond d'après (16) :

$$g = \frac{1}{4} + \frac{1}{8} \cdot \frac{\cos l - \Omega\tau \sin l}{1 + \Omega^2\tau^2}.$$

Cette expression de g contient deux paramètres, le parcours nuisible l et la fréquence Ω. Ces deux paramètres sont connus, mais g n'est ici défini qu'en valeur relative, n'étant connu qu'à une cons-

(1) Voir aussi H. H. Hupfeld. *Z Physik*, **54** (1929), 487.
(2) Ph. F. Gottling. *Phys. Rev.*, **22** (1923), 566.

tante près, puisqu'on a posé arbitrairement égal à 1 le maximum d'intensité lumineuse. Pour éliminer la constante inconnue, on fera varier l'un des paramètres, par exemple Ω, et l'on obtiendra ainsi une nouvelle valeur de g. Le rapport g_1/g_2 entre les deux valeurs successives de g fournit une relation de détermination de τ.

On a en effet :

$$\frac{g_1}{g_2} = \frac{1/4 + 1/8 \dfrac{\cos l_1 - \Omega_1 \tau \sin l_1}{1 + \Omega_1^2 \tau^2}}{1/4 + 1/8 \dfrac{\cos l_2 - \Omega_2 \tau \sin l_2}{1 + \Omega_2^2 \tau^2}}$$

où $l_1 = \Omega_1 t_l$ et $l_2 = \Omega_2 t_l$.

Cette équation est du 4e degré en τ, à condition que $\frac{g_1}{g_2}$ soit déterminable. Il pourra l'être d'une manière analogue à celle décrite dans le cas du fluoromètre de Gaviola.

On peut remarquer toutefois que la méthode n'est pas entièrement indépendante de la connaissance de la vitesse de la lumière, qui s'introduit dans la détermination de t_l, durée du parcours de l'espace nuisible. Mais il faut se rappeler ici que t_l est un terme correctif petit, souvent même négligeable, pour lequel en tous cas une valeur approchée de la vitesse de la lumière peut être utilisée sans inconvénient.

CHAPITRE III

Description du fluoromètre à quartz piézoélectrique [1].

Principe. — Ainsi qu'il a été dit plus haut, le principe du nouveau fluoromètre dérive de celui établi en 1926 par E. Gaviola. La modification essentielle consiste en ce que, pour éviter les inconvénients que présentent les cellules de Kerr au nitrobenzène du fluoromètre de Gaviola, celui-ci est remplacé par le quartz, également électrobiréfringent.

A chaque cellule de Kerr est ainsi substitué un système de deux quartz Q_1, Q_2 (et Q_1', Q_2'). Dans le système modulateur, Q_1 et Q_2 sont deux lames de quartz identiques et d'axes optiques rectangulaires, la seconde Q_2 étant en outre placée entre les deux armatures d'un condensateur C, qui permet de la soumettre à l'action d'un champ électrique alternatif de haute fréquence. Lorsque ce condensateur est au repos, le système Q_1 Q_2 équivaut donc à une lame isotrope. Placé

(1) Voir également à ce sujet : L. Brüninghaus. *J. Phys. Rad.*, **6** (1935), 159 et *C. R.*, **204** (1937), 118.

entre nicols croisés, il éteint un faisceau lumineux incident. Si l'on applique alors à Q_2 un champ électrique oscillant capable d'entrer en résonance avec lui, le quartz acquiert, comme on sait (1), une électro-biréfringence, dont les variations suivent celles du champ électrique.

De ce fait, la lumière passe également au rythme des oscillations électriques, et parvient à la substance fluorescente à étudier. Dans le système récepteur, les quartz sont disposés de même, et en particulier Q'_2 est placé entre les armatures d'un condensateur C′ branché en parallèle avec C : les variations de biréfringence de Q_2 et Q'_2 sont ainsi synchrones. A chaque période du champ électrique oscillant, le jet de lumière fluorescente excitée arrive au système récepteur avec un certain retard par rapport au jet de lumière excitatrice, et il trouve Q'_2 dans un état différent de celui où était Q_2 lors du passage du jet excitateur. Il est aisé de déduire, de l'électrobiréfringence résiduelle de Q'_2, et compte tenu du chemin parcouru par la lumière (voir théorie des fluoromètres), le temps moyen de persistance de la lumière de fluorescence. Ce temps peut donc ainsi être déterminé.

Réalisation. — La réalisation de ce principe comporte nécessairement un montage assez complexe, et il est à peine utile de dire que j'ai dû faire pour l'édifier de nombreux essais et tâtonnements avant de parvenir à un dispositif fonctionnant de façon satisfaisante. Il serait à coup sûr fastidieux d'entrer dans le détail de ces améliorations successives ; cependant, je ne crois pas non plus qu'il faille les passer complètement sous silence, car la connaissance de certaines tentatives, même infructueuses, me paraît à même de rendre service aux personnes qui pourraient être tentées de poursuivre ces expériences ou d'entreprendre des recherches similaires.

Je ferai donc parcourir au lecteur, dans leurs grandes lignes, les deux principales étapes de la mise au point du fluoromètre. Ces étapes correspondent à l'emploi de deux montages successifs.

Premier montage. — La figure 8 ci-contre représente schématiquement ce montage. Le système de lentilles L_1, L_2 concentre le faisceau lumineux très divergent issu de la lanterne à arc, de façon à former au niveau du passage le plus étroit de la lumière, savoir le quartz Q_2 l'image du diaphragme D_1. La lumière est reprise à la sortie du quartz Q_2 par la lentille L_4, disposée de façon à donner de cette première image une deuxième image rejetée à l'infini. En deçà de L_4 se trouve une lame de verre R_1 servant de miroir semi-transparent. Après L_4, la lumière tombe sur le système mobile R_2 jouant le rôle de miroir, qui la renvoie sur R_1. La portion de la lumière réfléchie par

(1) Voir notamment E. P. Tawill. *C. R.*, **183** (1926), 1099 ; **185** (1927), 114 ; **189** (1929), 163 ; **192** (1931), 274 et **193**, (1931), 725.

R_1 est dirigée sur le prisme à réflexion totale R_3 et sur la lentille L_5, qui opère la concentration du faisceau en direction du système de quartz Q'_2, Q'_1, de façon que la lumière incidente puisse franchir intégralement les orifices du deuxième condensateur C′ contenant le quartz Q'_2. Une lentille L_6 opère une nouvelle concentration de la lumière, de façon à éclairer vivement le trou carré T placé en avant du biréfringent B. A la suite du biréfringent et du nicol analyseur N_3, se trouve une lentille L_7 ramenant à son tour la lumière vers l'axe, et enfin la lunette d'observation Lu qui est mise au point sur l'image que la lentille L_7 donne du trou carré. Les quartz Q_1Q_2 d'une part.

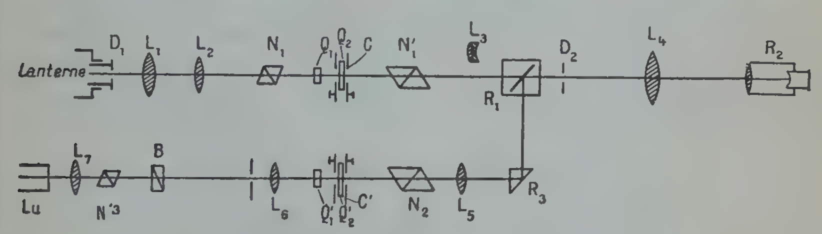


Fig. 8. — Fluoromètre. Premier montage.

$Q'_1Q'_2$ d'autre part, ont leurs axes optiques croisés, et à 45° sur l'horizon. Les nicols N_1, N_2 ont leurs sections principales croisées [1], de sorte qu'il y a extinction du faisceau, ainsi qu'il a été déjà dit, lorsque le champ oscillant n'est pas appliqué aux quartz. Le nicol N'_2 a sa section principale parallèle à celle du nicol N_2 [2]. Lorsque les quartz sont excités, l'extinction cesse, la lumière passe, et une portion de celle-ci parvient au biréfringent, qui dédouble le faisceau et fait donc apparaître dans le champ de la lunette deux images du trou carré. L'orientation et la position du biréfringent sont déterminées de telle sorte que les deux images du trou carré soient exactement juxtaposées, le bord droit de l'une coïncidant avec le bord gauche de l'autre, tandis que les bords supérieurs et inférieurs sont respectivement dans le prolongement les uns des autres. Cette disposition, qui est représentée figure 9, a pour but de permettre une comparaison aisée des éclairements des deux images. En effet, en général les deux images sont inégalement éclairées. Une rotation convenable du nicol N_3 permet alors d'égaliser les éclairements des deux images, et l'angle de rotation correspondant permet d'apprécier la plus ou moins grande biréfringence actuelle

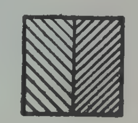


Fig. 9. — Les deux plages à égaliser.

(1) Celle de N_1 horizontale, celle de N_2 verticale.
(2) Donc verticale.

du système récepteur $Q'_1Q'_2$. Cet angle est lu sur un cercle gradué G le long duquel se déplace une alidade solidaire du nicol N_3.

Les choses se présentent dès lors de la façon suivante, en ce qui concerne la mesure au nicol N_3. Le faisceau de retour traverse le nicol N'_2 (voir fig. 8) dont la section principale est verticale; il est donc polarisé dans un plan vertical; la vibration lumineuse peut être représentée par :

$$a = a_0 \sin \omega t.$$

Après traversée du quartz électrique Q'_2, cette vibration s'est décomposée en deux autres, s'effectuant respectivement suivant les sections principales du cristal équivalent au quartz électrique, savoir $x'x$ et $y'y$ (voir fig. 9). Ces deux composantes sont de la forme :

$$\begin{cases} x = \frac{a_0}{\sqrt{2}} \sin \omega t \\ y = \frac{a_0}{\sqrt{2}} \sin (\omega t - \varphi). \end{cases}$$

Nous pouvons poser, pour simplifier les écritures, $\frac{a_0}{\sqrt{2}} = 1$. Il reste :

$$\begin{cases} x = \sin \omega t \\ y = \sin (\omega t - \varphi). \end{cases}$$

La vibration elliptique représentée par ce système rencontre le prisme de Wollaston, qui à son tour la décompose en deux vibrations dirigées suivant ses propres sections principales X'X et Y'Y, et représentées par les équations (voir fig. 10) :

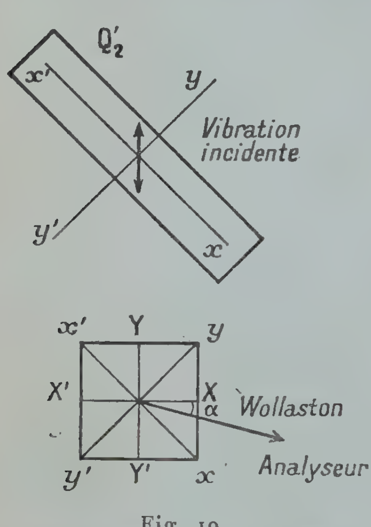


Fig. 10.
Théorie de l'égalisation des plages.

$$\begin{cases} X = (x + y) \cos 45° \\ Y = (-x + y) \cos 45° \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} X = \frac{1}{\sqrt{2}} [\sin \omega t + \sin (\omega t - \varphi)] \\ Y = \frac{1}{\sqrt{2}} [-\sin \omega t + \sin (\omega t - \varphi)]. \end{cases}$$

En utilisant la construction de Fresnel, il est aisé de voir que les intensités de ces deux composantes sont :

$$\begin{cases} \overline{J_\perp}\,(^1) = 1 + \cos \varphi \\ \overline{J_{||}} = 1 - \cos \varphi. \end{cases}$$

(1) Je reprends les notations de la page 222, concernant les intensités de ces deux composantes.

A la sortie du Wollaston, ces deux composantes parviennent au nicol analyseur N_3, que l'on fera tourner d'un angle α tel que les deux plages observées à la lunette soient également éclairées. Dans mon appareillage, OX est l'origine des angles α, et la rotation du nicol N_3 a lieu dans le sens des aiguilles d'une montre. Dans ces conditions, les composantes de X et Y qui franchissent le nicol sont :

$$\begin{cases} X' = X \cos \alpha \\ Y' = Y \sin \alpha \end{cases}$$

et leurs intensités sont :

$$\begin{cases} \overline{J_{X'}} = J_{\perp} \cos^2 \alpha \\ \overline{J_{Y'}} = J_{\parallel} \sin^2 \alpha. \end{cases}$$

On détermine la rotation α du nicol analyseur qui réalise la condition :

$$\overline{J_{X'}} = \overline{J_{Y'}}.$$

On aura donc, pour cette valeur de α :

$$\overline{J_{\perp}} \cos^2 \alpha = \overline{J_{\parallel}} \sin^2 \alpha$$

ou :

$$\frac{\overline{J_{\perp}}}{\overline{J_{\parallel}}} = \operatorname{tg}^2 \alpha \text{ (1)}.$$

On peut considérer par exemple le cas limite $\alpha = 0°$, $\operatorname{tg} \alpha = 0$:

$$\frac{\overline{J_{\perp}}}{\overline{J_{\parallel}}} = 0.$$

Ceci correspond au cas où le quartz électrique ne serait pas excité. On sait que le système des deux quartz se comporte alors comme une lame isotrope. La vibration incidente polarisée verticalement sort sans modification. Elle est orientée suivant Y'Y. La composante suivant X'X est donc d'intensité nulle. Pour réaliser l'égalité d'éclairement des deux plages, l'on est conduit à arrêter complètement la composante verticale : la section principale OA du nicol N_3 est rabattue suivant OX, l'angle α lu sur le cercle gradué est nul. Les deux plages examinées au viseur sont obscures. Dans la pratique, ce cas n'est jamais réalisé. Le faisceau de retour rencontre un quartz Q'_2 plus ou moins électrobiréfringent. L'égalisation d'éclairement des plages correspond à un angle $\alpha \neq 0$. Supposons ce résultat obtenu avec la substance fluorescente. On cherchera ensuite la position à donner au

(1) On retrouve ici l'équation (24) de la page 235.

chariot réflecteur R_2 pour réaliser la même valeur de α. Alors le rapport des intensités $\frac{J_\perp}{J_\parallel}$ aura repris la même valeur. En fait, nous avons déjà vu que, pour éviter le continuel recours au chariot réflecteur, on préfère procéder à un étalonnage préalable du dispositif, en traçant une fois pour toutes la courbe du miroir.

Quelques détails sont encore nécessaires pour compléter cette description. Le réglage préalable de l'appareil consiste à réaliser un axage soigneux de tous les organes du système émetteur, — formé de D_1, L_1, L_2, N_1, Q_1, Q_2, N_2, R_1, L et R_2, — puis à réaliser de même l'axage des organes du système récepteur — R_3, L_5, N'_2, Q'_2, Q'_1, L_6, L_7 et lunette — sur le faisceau de retour. Ceci fait, on oriente les nicols N_1 et N_2 à l'extinction. Il s'agit alors de mettre en place les

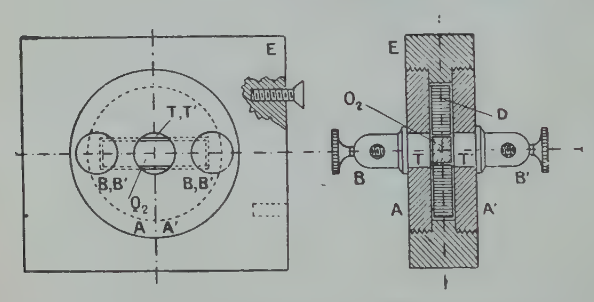


Fig. 11. — Disposition des condensateurs portant les quartz électriques.

quartz Q_1 et Q_2, puis Q'_1 et Q'_2, avec l'orientation convenable. Ainsi qu'il a déjà été dit, les quartz Q_2 et Q'_2 sont disposés à demeure dans des condensateurs qui doivent en outre permettre le passage de la la lumière. La figure 11 en représente la disposition. E est une plaque d'ébonite dans laquelle sont ménagés les évidements nécessaires pour le logement de la lame de quartz Q_2 ou Q'_2, de ses calles semi-circulaires D et des armatures métalliques vissées A et A′ dans lesquelles ont été pratiqués des trous TT′ pour le passage de la lumière. Enfin, des bornes B, B′ permettent les connections avec l'oscillatrice. Les quartz Q_2 et Q'_2 sont placés dans ces montures à 45° sur l'horizon.

Les quartz Q_1 et Q'_1 doivent pouvoir être orientés avec précision, de façon à réaliser une extinction aussi complète que possible. Pour cela, ils sont portés par des supports orientables permettant de les faire tourner autour de trois axes rectangulaires, l'un vertical, le second parallèle à l'axe du faisceau, et le troisième perpendiculaire aux deux autres (voir fig. 12 le détail de ce genre de support). On peut ainsi, même si les deux quartz tels que Q_1 et Q_2 n'ont pas été

taillés rigoureusement, et c'est ce qui arrive en général, amener leurs axes optiques à être exactement perpendiculaires entre eux, et obtenir ainsi par tâtonnements la plus parfaite extinction possible, lorsque le quartz Q_2 est au repos. De même pour le système $Q'_1Q'_2$.

Parlons maintenant de l'organe réflecteur mobile R_2. Il s'agissait d'obtenir que le faisceau réfléchi par lui ait exactement la direction du faisceau incident, en dépit des variations accidentelles inévitables d'orientation du réflecteur au cours de ses déplacements. La solution est fournie par un système lentille convergente-miroir concave, le sommet de ce dernier étant au foyer de la lentille pour la lumière

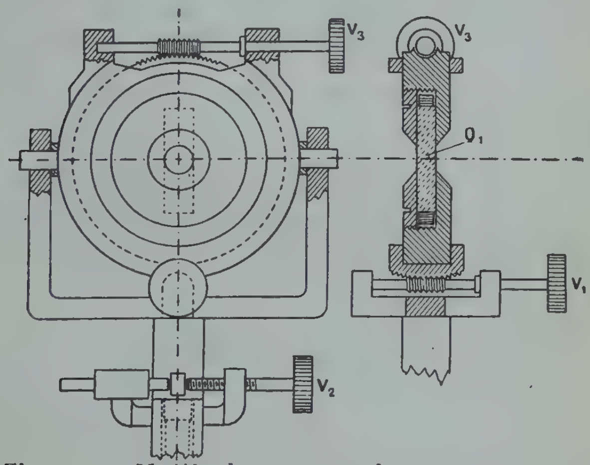


Fig. 12. — Modèle des supports des quartz neutres.

utilisée. Pour cela, une lentille convergente de 20 cm. de distance focale est sertie à l'une des extrémités d'un tube métallique de 10 cm. de diamètre environ, tandis qu'à l'autre extrémité du tube se visse un tube portant le miroir concave ayant 20 cm. de rayon. En s'aidant d'une lunette réglée sur l'infini, et d'un prisme pentagonal, il est aisé d'obtenir, par le jeu de la vis portant le miroir, qu'un faisceau incident de rayons parallèles ressorte du système dans le même état de convergence nulle (voir fig. 13).

Pour obtenir des déplacements aisés du réflecteur sur un parcours total de l'ordre de 30 m., le tube est muni extérieurement de galets ; ces galets reposent sur un ensemble de quatre fils d'acier (corde à piano) fortement tendus qui servent à la fois de supports et de guides pour le chariot réflecteur dans ses déplacements. De place en place sont disposées en outre des potences-soutenant les fils d'acier, dans le but d'éviter une flèche exagérée de ceux-ci sous le poids du chariot. Une

partie assez faible du parcours du chariot, c'est-à-dire 5 ou 6 m., s'effectue à l'intérieur du laboratoire. Au delà, le chariot franchit le mur du laboratoire par un orifice pratiqué à cet effet, puis se déplace sur une terrasse qui par chance se trouvait avoir les dimensions voulues. Le seul inconvénient de ce parcours à l'air libre était la gêne occasionnée par la lumière extérieure pour les réglages. Il fallait donc attendre la nuit pour pouvoir opérer ceux-ci. Mais à vrai dire ces réglages n'avaient à être faits que rarement.

Le dispositif tel qu'il vient d'être décrit était destiné à tracer la courbe d'étalonnage en durées, dite « courbe du miroir ». Pour l'étude ultérieure de la substance fluorescente, la plateforme R_1 peut être déplacée de façon à substituer la cuve fluorescente à la lame semi-transparente. Il y a intérêt dans ce cas à concentrer la lumière sur

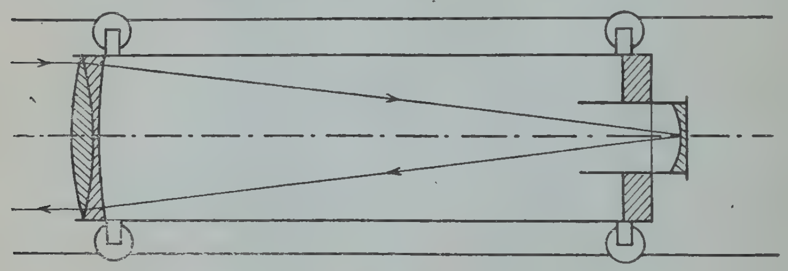


Fig. 13. — Le chariot réflecteur R_2.

cette cuve. C'est le rôle de la lentille L_2, qui dans la figure est hors de l'axe, et peut être mise en place au moment voulu.

Pour terminer cette description, il me reste à dire quelques mots des quartz utilisés. Le choix de leurs dimensions a été pratiqué en s'aidant des résultats d'un travail préliminaire entrepris dans le but d'explorer l'ensemble des possibilités du quartz piézoélectrique pour le but à atteindre (1). Parmi les régimes observés au cours de ce travail, j'ai choisi l'un de ceux fournis par un quartz ayant les dimensions et la disposition suivante (voir fig. 13).

$l = 8$ mm. $\quad l' = 25,6$ mm. $\quad e = 5,5$ mm.

Ces dimensions sont sensiblement celles de la lame III étudiée au cours du travail précité, car c'est cette lame qui avait fourni les phénomènes de biréfringence électrique les plus marqués. Après quelques tâtonnements, j'ai constaté que la résonance la plus intense et la plus stable était réalisée pour cette lame avec la fréquence de 10^6 s^{-1} envi-

(1) L. Brüninghaus. Etude de quelques régimes vibratoires du quartz oscillant. *J. Phys. Rad.*, **6**, (1935), 159.

ron, que précisément je désirais utiliser. D'après la figure obtenue (¹), la lame paraît vibrer dans ces conditions sur une combinaison de l'harmonique 3 suivant l et de l'harmonique 4 suivant l', avec prédominance de l'harmonique 3, l'axe électrique étant naturellement orienté parallèlement aux lignes de force du champ électrique régnant dans le condensateur.

Le champ oscillant excitateur des quartz est obtenu au moyen du dispositif déjà décrit dans mon précédent travail, et sur lequel je ne reviens donc pas. Quelques perfectionnements ont seulement été introduits, dans un but de stabilisation.

En effet, d'abord les variations continuelles du circuit urbain entraînaient des sautes très gênantes du potentiel de plaque de l'oscillatrice, qui se répercutaient fâcheusement sur le fonctionnement des quartz. Afin de remédier à cet inconvénient, j'ai utilisé pour régulariser le potentiel de plaque de l'oscillatrice un système stabilisateur formé essentiellement d'une lampe stabilovolt destinée à remédier aux variations instantanées de potentiel, et d'une lampe fer-hydrogène pour les variations lentes.

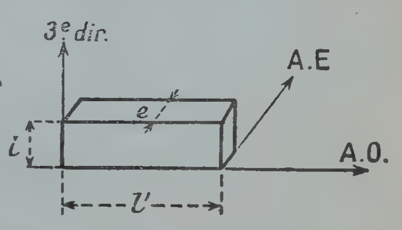


Fig. 14. — Lame de quartz utilisée.

D'autre part, l'accord était fréquemment troublé par mes propres déplacements à proximité des fils de connexion ou de l'oscillatrice. Cette cause de perturbations a été totalement supprimée en rejetant l'oscillatrice tout au fond du laboratoire, et en établissant les connections aux quartz au moyen de tubes de laiton rigides de 1 cm de diamètre disposés à plus de 2 m. au-dessus du sol.

Champ de l'appareil. — Les quartz vibrent, nous l'avons vu, avec une période très voisine de 10^{-6} s. Pendant une période, les régions nodales du quartz subissent une condensation et une dilatation. Sa période de biréfringence est donc $T/2 \# 5.10^{-7}$ s. Un maximum et un minimum de biréfringence sont séparés par une durée de $T/4 = 2{,}5.10^{-7}$ s. Et ce temps correspond lui-même à un parcours lumineux de :

$$c\frac{T}{4} = 3.10^{10} \times 2{,}5.10^{-7} = 7{,}5.10^{3} \text{ cm.} = 75 \text{ m.},$$

donc à une distance du miroir de :

$$\frac{75}{2} = 37{,}5 \text{ m}.$$

(¹) Cette figure est peu différente du nº 30 de la lame III, que l'on trouvera sur la planche II du mémoire précité.

Comme les mesures ne sont en fait praticables qu'en deçà de cette limite, on voit que la distance de 30 m. que j'avais à ma disposition était largement suffisante.

Premiers essais. — Le montage étant ainsi réalisé et les réglages soigneusement exécutés, j'ai constaté avec surprise que son fonctionnement ne répondait pas du tout aux prévisions. D'abord, fait le plus grave : en faisant varier la distance du chariot, je n'observais aucune variation systématique de la biréfringence résiduelle du quartz Q'_2, alors que cette biréfringence aurait dû aller en diminuant avec la distance du chariot. Autre fait : le dispositif se montre peu fidèle. Ces deux faits sont mis l'un et l'autre en évidence, par exemple par le tableau suivant, choisi parmi beaucoup d'autres similaires.

Distance du chariot	Rotation du nicol N_3
7 m.	43° ± 2° (1)
6 »	44° ± 1°
5 »	42°6 ± 0°5
4 »	43° ± 0°5.

Et après une révision des réglages :

4 m.	44° ± 1°.

En multipliant les essais, j'ai constaté que la fidélité était améliorée en évitant les résonances trop aiguës. Mais malgré cette précaution, les distances continuèrent à ne pas exercer d'action systématique. Il y avait donc quelque part dans le montage un vice de construction important à découvrir.

En y réfléchissant, j'ai pu trouver l'origine de cette difficulté. Lorsque les quartz ne sont pas excités, les systèmes Q_1Q_2 et $Q'_1Q'_2$ forment chacun, nous l'avons vu, l'équivalent d'une lame isotrope, dont la biréfringence est nulle. En raison de l'origine des angles indiquée plus haut, nous avons vu que l'alidade du nicol analyseur est alors à 0° pour l'équilibre des *deux plages*. En même temps, l'éclairement de ces deux plages, théoriquement nul, est pratiquement très faible.

Lorsque le champ oscillant est établi, le quartz Q'_2 prend une biréfringence accidentelle sur ses régions nodales, ce qui conduit, pour rétablir l'égalité des deux plages, à tourner le nicol analyseur, à le mettre par exemple à 40°. Mais, il faut remarquer que, dans cette orientation, les deux plages reçoivent de la lumière de deux origines :

1° Celle qui a traversé les parties de Q'_2 restées non biréfringentes (régions ventrales) ;

(1) Chacun de ces résultats est la moyenne d'un grand nombre de mesures, une vingtaine environ. Les signes ± se rapportent à l'écart maximum observé au cours de ces mesures.

2° Celle qui a traversé les parties devenues biréfringentes de Q'_2 (régions nodales).

Puisque le nicol analyseur n'est plus à 0°, il n'est plus à l'extinction pour la partie de la lumière de la première provenance, et il en résulte que les deux plages reçoivent de ce fait de la lumière dont la présence vient masquer l'effet qui correspondrait aux seules portions du cristal devenues biréfringentes. La rotation du nicol n'est donc plus du tout celle qui serait nécessitée par la seule apparition de la biréfringence, mais un moyen terme entre les actions des parties devenues biréfringentes, et de celles restées en leur état initial.

La conclusion qui se dégage de cette analyse, c'est qu'il est nécessaire de ne laisser passer à travers Q'_2, lorsqu'il est électrisé, que la lumière tombant sur les portions électrobiréfringentes du cristal.

A ce propos cependant, une remarque s'impose, pour répondre à une objection qui ne saurait manquer de venir à l'esprit du lecteur. En se reportant à la figure 8, et suivant la marche des rayons lumineux, on voit qu'en définitive on projette sur Q'_2 une image de Q_2. Si ces images se trouvaient égales et en coïncidence, la condition à laquelle nous sommes arrivés se trouverait automatiquement réalisée, car les portions non électrobiréfringentes de Q_2 sont à l'extinction à l'instant du passage de la lumière, de sorte que l'image obtenue sur Q'_2 ne serait pas éclairée dans ses parties ventrales. Mais cette coïncidence rigoureuse est d'une réalisation et d'un contrôle malaisés, et il m'a semblé plus sûr de masquer par une cache convenable les portions ventrales de Q'_2. Il convient d'ajouter que, pour les régions ventrales de Q_2, l'extinction n'est jamais rigoureuse, et un peu de lumière passe en permanence, qui nuit au bon fonctionnement de l'appareil, car cette lumière parasite accroît les minima de la courbe du miroir, ce qui exagère l'aplatissement de celle-ci, avec diminution sensible de la précision. C'est pourquoi il m'a paru également utile de masquer les portions ventrales de Q_2.

Pour obtenir des caches épousant exactement la forme des portions ventrales des quartz, j'ai procédé par photographie.

Au moyen d'un montage décrit à la page 160 de mon précédent travail, j'ai fait une photographie agrandie d'un des quartz en activité. Pour accroître les contrastes de ce négatif, pris directement sur papier, j'ai découpé au canif les portions noires, passé d'autre part les blancs à la gouache, et collé l'épreuve ainsi traitée sur une ouverture pratiquée dans la paroi d'une caisse soigneusement noircie. On réalise ainsi une sorte de « corps noir » dont le trou est partiellement obturé par une grille blanche. Eclairant alors vivement cette grille, j'en ai pris une nouvelle photographie, réduite à la grandeur naturelle, sur plaque Guilleminot « collodium » spéciale pour travaux photomécaniques. J'ai obtenu ainsi une épreuve, un positif cette fois,

avec des noirs bien noirs et des blancs bien blancs, qui a servi de modèle pour obtenir par photogravure des grilles de même forme et mêmes dimensions sur de minces lames de cuivre. Deux de ces grilles furent insérées dans les condensateurs C et C', au contact de l'une des faces des quartz Q_2 et Q'_2 respectivement, et en coïncidence avec les figures d'ondes stationnaires de ces quartz en activité.

Cependant, malgré cette modification indispensable, le montage continua à ne pas donner satisfaction, en raison d'une grande instabilité rendant les mesures difficiles, incertaines, infidèles. C'est alors que je fis les plus grands efforts pour tenter de remédier à cette situation en tâchant d'améliorer les réglages, d'affranchir l'appareil de toute influence parasite, etc. Sans succès. J'en vins alors à examiner optiquement les quartz en activité, en projetant leurs images au moyen de lentilles sur des écrans convenablement disposés, en conformité encore avec le montage décrit à la page 160 de mon précédent mémoire. Cet examen me révéla un fait de première importance, et qui malheureusement allait tout remettre en question : les quartz Q_2 et Q'_2, bien que de mêmes dimensions, et connectés en parallèle dans des conditions de symétrie rigoureuse, ne se partagent pas également l'énergie disponible. Il peut arriver, par exemple, en résonance aiguë, que l'un des quartz s'illumine vivement, tandis que l'autre s'éteint, et que, pour la moindre variation apportée aux circuits, l'inverse se réalise brusquement. Si l'on évite une résonance trop aiguë, les effets sont moins importants, mais subsistent pourtant dans une mesure qui compromet gravement la fidélité de la méthode. Cet effet est dû sans doute à ce que deux quartz, en dépit de leurs dimensions identiques, n'ont pas rigoureusement la même période. Car il est bien connu que les propriétés mécaniques du quartz sont sujettes à des variations d'un point à l'autre de son volume, de sorte que deux échantillons de mêmes dimensions, prélevés dans le même bloc de quartz, peuvent très bien présenter des propriétés légèrement différentes, et en particulier n'avoir pas exactement la même période propre. Il en résulte que, les quartz étant connectés en parallèle, si l'accord avec le circuit oscillant est réalisé pour l'un des quartz, il ne l'est pas rigoureusement par l'autre (1), et que, pour le moindre changement apporté au circuit, l'inverse se réalise, puisque les périodes sont très voisines.

Devant cette situation, il n'y avait qu'un remède, nécessitant une refonte totale du dispositif : malgré les énormes difficultés que cela entraîne (2), faire passer la lumière de retour par le même système modulateur qu'à l'aller. Ainsi ai-je été conduit au nouveau montage dont la description suit.

(1) Qui est alors le siège de vibrations forcées nécessairement moins intenses que dans le cas de la résonance.

(2) Et déjà signalées par E. Gaviola pour son dispositif à cellules de Kerr.

2° Montage. — Les premières réalisations ont fait apparaître de multiples difficultés, qui n'étaient que trop prévues. Voici les plus importantes, qui furent éliminées de proche en proche :

1° Les quartz vivement éclairés réfléchissent une lumière intense, dont une partie importante parvient à la lunette d'observation. Ici, le remède est simple ; il suffit de disposer les quartz avec une légère obliquité, de façon à renvoyer hors de l'axe la lumière réfléchie.

2° La lame de verre semi-réfléchissante est le siège d'une importante diffusion que l'on évite assez aisément par un nettoyage soigné et rigoureux.

3° Les grandes difficultés prennent naissance du fait que tous les organes du montage touchés par la lumière sont l'origine de diffusions plus ou moins considérables et des plus gênantes. En un travail fort minutieux et long, celles-ci furent éliminées de proche en proche par la disposition d'écrans ou de diaphragmes appropriés, introduits progressivement au cours d'essais systématiques. Signalons en particulier une diffusion considérable, restée longtemps inaperçue, et se produisant à l'intérieur du grand nicol N_1, sans doute à l'endroit où le faisceau réfléchi par la couche de baume du Canada rencontre la monture du nicol. Un diaphragme placé contre la face de sortie de ce nicol a permis d'éliminer cette diffusion.

4° On pouvait craindre que la lame de verre semi-réfléchissante, ne vienne à polariser la lumière de retour, dirigée vers le système récepteur [1]. J'ai vérifié directement qu'il n'en était rien. Ceci paraît tenir à ce que la lumière venant de cette lame résulte de réflexions et réfractions multiples.

C'est ainsi que, par tâtonnements successifs et améliorations graduelles, j'en suis arrivé au nouveau dispositif que représente la figure 15 ci-après, où l'on retrouvera évidemment, sous un arrangement différent, la plupart des organes du premier montage.

On voit sur cette figure que la lumière renvoyée par le chariot retraverse les quartz Q_2 et Q_1, se réfléchit partiellement sur la lame semi-réfléchissante R_1 qui dirige la lumière ainsi réfléchie sur le système récepteur par l'intermédiaire du prisme à réflexion totale R_3. La lentille L_4 concentre la lumière en formant une tache sur l'écran dans lequel est pratiqué le trou carré T. Celui-ci laisse passer la lumière de la portion centrale de cette tache, dont l'éclairement est uniforme comme précédemment, la lumière issue des divers points du trou T traverse le biréfringent B, puis le nicol N_3, pour se rendre enfin à la lunette d'observation L_4 qui est au point sur l'image que la lentille L_5 donne du trou carré T.

Comme autres innovations par rapport au premier montage, on

(1) Ce qui aurait été inadmissible, car cette lumière se rend directement aux instruments de mesure.

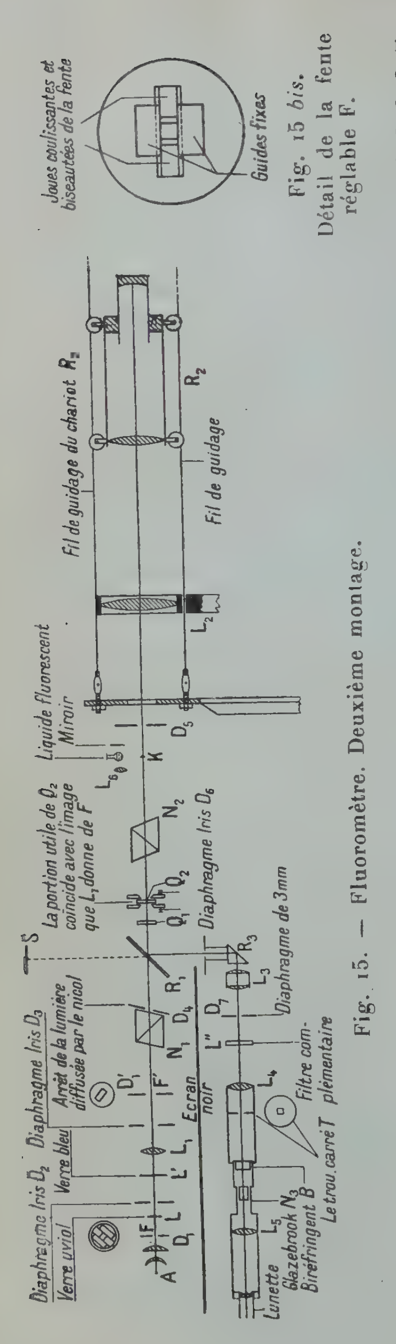


Fig. 15 *bis.* Détail de la fente réglable F.

Fig. 15. — Fluoromètre. Deuxième montage.

remarquera la présence de divers diaphragmes ayant pour rôle, ainsi qu'il a déjà été dit, d'arrêter le plus complètement possible la lumière diffusée. En effet, en raison de la faiblesse relative de la lumière diffusée, celle-ci n'est réellement gênante [1] que si elle peut se propager par larges faisceaux. En ménageant, en des places imposées par tâtonnement, des diaphragmes ayant juste la surface utile nécessaire pour laisser passer le faisceau que l'on désire voir arriver au système récepteur, l'on parvient à éliminer d'une façon presque complète la lumière diffusée. En particulier, les diaphragmes D_2 et D_3 sont des diaphragmes iris que nous utiliserons pour le réglage du système, mais qui, dans la position qu'ils occupent sur la figure 15, éliminent la plus grande partie de la lumière diffusée émanant de la lanterne ; D_4 remédie à la diffusion déjà signalée due au nicol N_1 ; D_5 fait obstacle aux lumières diffuses provenant de la partie droite du montage ; le diaphragme iris D_6 joue un rôle analogue vis-à-vis de la tache de lumière due au faisceau une première fois réfléchi par R_1 : même en recevant ce faisceau sur une surface très noire S, celle-ci, en raison de l'intensité considérable de la lumière de l'arc, en diffuse toujours une partie qui, sans précautions spéciales, peut constituer une source d'erreur importante, car, ne l'oublions pas, la lumière de fluorescence à étudier n'est jamais très intense, et il faut cependant que

(1) Vu la faiblesse relative de la lumière de fluorescence.

toute diffusion joue un rôle négligeable par rapport à cette lumière de fluorescence; on rétrécira donc le diaphragme iris D_6 jusqu'au point où l'on commencerait à gêner le passage de la lumière réfléchie directe; D_7 enfin est d'une efficacité toute particulière : placé en un point de convergence du faisceau de retour, son diamètre d'ouverture a pu être réduit à 3 mm., de sorte que tous les résidus de diffusion ayant échappé aux obstacles précédents s'y trouvent pratiquement arrêtés.

Dans le cas de la lumière de fluorescence, un auxiliaire précieux à ce système de diaphragmes est constitué par l'artifice des filtres dits « complémentaires », très généralement employé par tous ceux qui s'occupent de fluorescence : les lames L et L′, destinées à laisser passer la lumière excitatrice, sont respectivement une lame de verre uviol, qui, comme on sait, ne laisse passer dans le visible qu'une faible lumière rouge violacé, — et une lame de verre bleu qui arrête pratiquement cette dernière, — la lame L″, « complémentaire » du système précédent, a pour rôle de laisser passer la lumière excitée (ou lumière de fluorescence) et d'arrêter les dernières traces de lumière excitatrice qui ont pu franchir le barrage LL′ : cette lame est constituée par l'assemblage d'un verre Wratten 2A, qui est transparent à partir de 4 100 A vers les grandes longueurs d'onde, et d'un verre BG de Schott (Iéna), qui est transparent entre les longueurs d'onde 3 660 et 5 460 A, le système ne laissant donc passer que les radiations de longueurs d'onde comprises entre 4 100 et 5 460 A, limite entre lesquelles sont comprises les bandes de fluorescence du sulfate de quinine et de la fluorescéine pour lesquelles je désirais faire les premières mesures, en raison de l'intensité particulière bien connue de leurs fluorescences.

Dans ces conditions, si l'on met à la place de la cuve fluorescente (donc en K) un ballon contenant de l'eau du robinet, dont les nombreuses fines bulles d'air diffusent beaucoup de lumière, et que l'on éclaire d'abord en lumière blanche, l'on observe à la lunette réceptrice une lumière diffusée intense. Interposant alors les filtres précédemment décrits, aucune lumière n'est plus observable dans la lunette, avec des yeux préparés par 15 minutes de repos dans une obscurité totale. Avec le verre uviol seul, au contraire, la lumière diffusée est très faible, mais nettement observable, et certainement de nature à troubler les mesures.

Je signale pour terminer une dernière modification : c'est l'accroissement de l'ouverture de la lentille de sortie L_2, déterminée de façon à déborder largement le faisceau provenant des quartz, de sorte qu'aucune lumière ne soit perdue à l'incidence, et en outre de façon à recevoir plus aisément le faisceau de retour dans sa totalité, même s'il est légèrement désaxé. Dans ce but, j'ai choisi comme lentille L_2 un objectif achromatique de 2 m de distance focale et 120 mm d'ouverture.

Naturellement, les raisons indiquées plus haut qui militaient en faveur de l'installation de grilles subsistent intégralement, et il m'a été donné grâce à ce nouveau montage d'en contrôler directement l'efficacité. J'ai constaté en effet que, lorsque la grille est en place au contact du quartz électrique, la rotation α du nicol analyseur N_3 pour l'égalité des deux plages varie régulièrement de 0° à 8°5 environ lorsqu'on éloigne le chariot du pilier 0 au pilier 4 [1]. — tandis que, une fois la grille enlevée, toutes autres conditions étant inchangées, l'on n'observe plus aucune variation de α avec la distance du chariot. L'explication donnée plus haut des insuccès initialement constatés se montre donc bien valable.

D'une façon plus générale, j'ai constaté, au cours de nombreux essais préliminaires, que désormais l'appareil se montrait fidèle. Voici, à titre d'exemple, une série de mesures, choisie parmi beaucoup d'autres analogues.

Distance du chariot	Lectures correspondantes
6 m. .	47°5 — 47°5 — 47°5 — 47°5
14 » .	34,5 — 36 — 34,5 — 34,5 — 34,5 — 34,5
20 » .	30,5—31—32—32—32—32—32—33—33—33—33—32—32
6 » .	47,5 — 47,5 — 47,5

Un autre contrôle utile consiste à mesurer la biréfringence d'un quartz qui, si le montage est correct, doit évidemment se traduire par les mêmes nombres quelle que soit la distance du chariot. Pour cela, il suffit de placer une troisième lame de quartz, par exemple entre Q_1 et Q_2, sans rien changer d'autre au montage, et naturellement en l'absence d'oscillations électriques. Dans ces conditions, la lecture au nicol N_3 s'est montrée invariablement égale à 35°, à $\pm$ 0°5 près, sur toute la longueur du parcours du chariot, soit environ 30 m. Les variations observées avec la position du chariot dans le montage normal, et en présence d'oscillations électriques, correspondent donc bien à des variations de l'électrobiréfringence résiduelle du quartz Q_2 au moment du 2e passage de la lumière, et non à un effet accidentel, tel qu'une dissymétrie de réglage du faisceau, qui serait également capable de faire varier l'égalité des plages avec la distance du chariot.

Dernière transformation. — Au cours des divers essais qui précèdent, j'avais pu constater que la courbe du miroir allait être très aplatie, ce qui est nécessairement fort préjudiciable à la précision des mesures,

(1) Le parcours du chariot se trouvait jalonné par des piliers de maçonnerie qui m'ont servi de repères lors des observations préliminaires.

Pour obtenir plus de discontinuité dans la modulation de l'intensité lumineuse, Gaviola avait fait appel à un artifice ingénieux consistant à superposer à la différence de potentiel oscillante appliquée une différence de potentiel statique égale à l'amplitude des oscillations de la différence de potentiel de haute fréquence. On obtient ainsi (voir fig. 16) une courbe des différences de potentiel (en fonction du temps) à maxima aigus et à minima nuls prolongés ; on conçoit le grand intérêt de cette solution, qui fournit des jets de lumière très brefs, séparés par des intervalles d'obscurité relativement longs. Naturellement, il n'était nullement évident que ce procédé serait applicable au quartz, car l'électrobiréfringence de cette substance, ayant pour origine les déformations mécaniques du cristal, ne saurait être identifiée avec celle du nitrobenzène. Pourtant, l'expérience valait la peine d'être tentée.

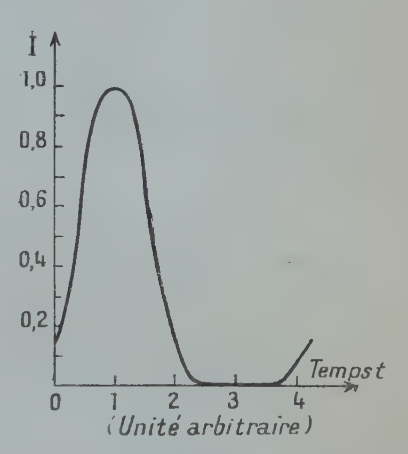


Fig. 16. — Courbe des intensités lumineuses en fonction du temps dans le dispositif de Graviola.

Dans ce but, il était indiqué de travailler dans des condiions simples, et par conséquent de renoncer à l'emploi d'un quartz vibrant sur un harmonique complexe, résultant de la composition des vibrations dans au moins deux directions différentes. Je décidai donc d'utiliser un quartz vibrant sur le fondamental, c'est-à-dire dont la dimension suivant l'axe électrique soit d'environ 3 mm. (vu la fréquence imposée de 10^6 s.$^{-1}$ environ), et traversé par la lumière normalement à cette direction et à l'axe optique (¹).

Ainsi, j'ai fait tailler deux quartz aux cotes suivantes (voir fig. 17) :

J'ai donné au quartz neutre une plus grande dimension suivant A. E. que pour le quartz électrique, de façon à livrer passage au faisceau lumineux qui, étant convergent sur le quartz électrique à cause de la faible épaisseur de celui-ci, parvenait au quartz neutre suivant une section plus grande. La seule cote à respecter rigoureusement était naturellement l'épaisseur suivant la direction de la lumière, savoir 5,5 mm.

En fait, on sait qu'il est malaisé de tailler un quartz exactement

(¹) Si je ne l'avais pas fait jusqu'alors, c'était en raison de la difficulté de faire passer toute la lumière dans un aussi mince intervalle.

aux cotes demandées, et l'épaisseur suivant l'axe électrique du quartz oscillant qui m'a été livré était de 3,05 mm. Sa fréquence est donc, par application de la formule de Hund :

$$\nu = \frac{2\,870}{3{,}05} \cdot 10^3 \text{ s.}^{-1} = 0{,}941 \cdot 10^6 \text{ s.}^{-1}$$

ce qui correspond à une période :

$$T = \frac{1}{\nu} = 1{,}06 \cdot 10^{-6} \text{ s.}$$

et à une longueur d'onde :

$$\lambda = cT = 31\,881 \text{ cm.} \# 319 \text{ m.},$$

résultat qui s'est montré en accord avec la mesure directe de la longueur d'onde faite avec un ondemètre de précision.

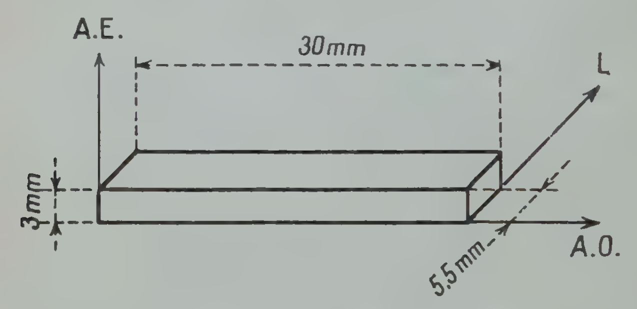


Fig. 17. — Nouveau quartz utilisé.
A. E. = Axe électrique.
A. O. = Axe optique.
L. = Direction du faisceau lumineux.

Naturellement, cette modification a nécessité la réalisation d'un nouveau condensateur à quartz, que la figure 18 représente d'une façon assez détaillée pour rendre inutile une longue description. On verra sur cette figure que le quartz est interposé entre deux demi-flans de laiton poli, qui constituent les armatures du condensateur. Pour que le quartz vibre librement, on a disposé entre les armatures, au delà des extrémités du quartz, des calles d'ébonite qui maintiennent entre les armatures une distance très légèrement supérieure à l'épaisseur du quartz. Les tiges filetées de connexion avec l'oscillatrice sont vissées dans l'ébonite du support et serrent ainsi les armatures de façon à les immobiliser.

Le socle de la monture ébonite est disposé de façon à se substituer

à la monture du précédent condensateur, le quartz étant alors orienté à 45° sur l'horizon, ainsi qu'il a déjà été dit.

Quant au quartz neutre, il trouve évidemment sa place dans le même support que précédemment.

Afin de me rendre compte du mode de fonctionnement de ce nouveau quartz, et de vérifier qu'il vibre bien sur le fondamental, j'en ai examiné l'image optique donnée, en cours de fonctionnement, par une lentille sur un écran, selon un montage déjà indiqué. Lorsque le

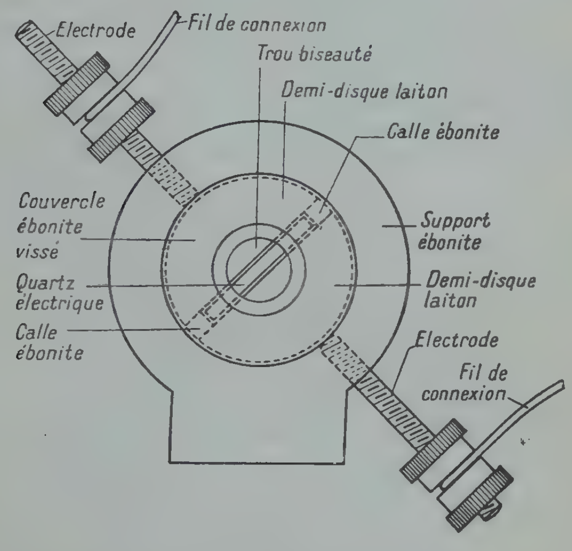


Fig. 18. — Le nouveau condensateur à quartz.

Les deux demi-disques laiton forment condensateur. Ils sont séparés par les deux cales d'ébonite et immobilisés par le serrage des électrodes vissées dans le support.

quartz est au repos et éclairé entre nicols croisés, l'image, sans être rigoureusement obscure comme il se devrait théoriquement, est seulement assez sombre : il est en effet impossible d'obtenir l'extinction totale, ce qui est un inconvénient passablement grave, on le conçoit aisément. Lorsqu'on établit le champ électrique oscillant, et que l'on s'approche de l'accord, il apparaît tout d'abord au centre de l'image une tache lumineuse grossièrement elliptique, admettant l'axe électrique du cristal comme axe de symétrie. A mesure que l'on parfait l'accord, cette tache s'étend et bientôt elle envahit tout le cristal, qui se montre entièrement et uniformément illuminé lorsque l'accord est réalisé. En dépassant l'accord, la lueur tend à se stratifier, ce qui

paraît correspondre à des vibrations suivant l'axe optique, naturellement sur un harmonique, puis il y a décrochage.

De ceci résulte notamment que, pour l'accord, le quartz vibre bien sur le fondamental, qu'il devient électrobiréfringent dans sa totalité, et qu'il n'y a donc pas lieu de disposer une cache comme avec le système précédent, avantage appréciable qui compense bien la petitesse du champ au niveau du quartz électrique.

Il s'agissait, rappelons-le, de superposer à la différence de potentiel alternative appliquée au quartz une différence de potentiel statique, de façon à obtenir des jets de lumière mieux définis. J'ai donc mesuré l'amplitude de la différence de potentiel oscillante au moyen d'un voltmètre électrostatique sensible, après interposition d'un kénotron. J'ai trouvé ainsi une amplitude de 400 ± 20 volts. J'ai donc pris 400 volts comme différence de potentiel statique. Faisant des essais dans ces conditions, j'ai obtenu les résultats suivants :

Distance du chariot	Application de 400 volts dans un sens	Application de 400 volts en sens inverse	Suppression des 400 volts
—	—	—	—
2,5 m.	43°5	46°0	44°0
6 »	40,0	43,5	41,5
14 »	34,0	37,5	34,0
20 »	31,0	34,0	31,0

La conclusion qui se dégage de ces nombres est que, dans le cas du quartz, l'artifice de Gaviola est inopérant. On voit en effet que dans les colonnes 2, 3 et 4 de ce tableau, l'amplitude des variations de α est sensiblement la même, soit 12° environ, alors qu'avec le nitrobenzène cette amplitude était doublée. Ceci tient sans doute à ce que le quartz est un milieu très différent du nitrobenzène. Dans le quartz, les oscillations électriques s'accompagnent de phénomènes mécaniques, et la biréfringence artificielle est vraisemblablement une conséquence de ceux-ci. La présence du champ statique ne saurait empêcher les condensations d'être suivies de dilatations, ou inversement, à moins peut-être d'appliquer des différences de potentiel statiques très élevées. Car si l'on étend à ce cas ce que l'on sait des résonances purement mécaniques, on peut prévoir qu'en régime oscillant de résonance, l'électrobiréfringence du quartz doit apparaître pour une amplitude de la différence de potentiel appliquée bien plus petite que la différence de potentiel statique qui serait nécessaire pour faire apparaître la même biréfringence. Mais par ailleurs, je me trouvais limité à ce point de vue par la proximité des électrodes : à partir de 2 000 volts, l'arc s'établit entre elle, et cependant aucune électrobiréfringence statique n'est encore apparue.

En définitive, il me fallut renoncer à cet artifice. Cependant, ces essais ne furent pas effectués en vain, car je m'aperçus que le fonc-

tionnement sur le fondamental du quartz ne présente que des avantages : il est en particulier plus stable et plus lumineux que le fonctionnement sur un harmonique. J'ai donc adopté définitivement cette dernière variante du montage.

CHAPITRE IV

Mesures.

Premières mesures. — Au cours des premiers essais dans ces conditions nouvelles, j'ai constaté qu'il était impossible de réaliser dans le local des mesures l'obscurité totale, malgré les écrans et voiles noirs disposés de façon à masquer le mieux possible la lumière émanant des kénotrons et des lampes de l'oscillatrice.

J'ai donc pris une précaution supplémentaire en construisant une sorte de tente en tissu noir autour du point où je me plaçais pour faire les mesures. Une petite lunette me permettait de faire à distance les lectures sur le cercle gradué de l'analyseur, légèrement éclairé au moment voulu par une lampe rouge sombre de photographie. Dans ces conditions, l'obscurité est totale, même après que les yeux ont été sensibilisés par un séjour de 15 minutes dans cette tente avant de faire les mesures, et sont dès lors à même de percevoir la moindre lumière parasite, telle que lumière diffusée par les divers organes du montage. C'est dans de telles conditions que j'ai pu parfaire, par le choix d'écrans et de diaphragmes disposés comme il a été dit antérieurement, la défense contre toute lumière étrangère, défense absolument nécessaire lorsqu'on étudie des fluorescences dont même les plus brillantes constituent des sources de lumière toujours faibles.

En ce qui concerne le liquide fluorescent, il est placé dans une ampoule de verre de 30 mm. de diamètre environ, sur la surface de laquelle le faisceau excitateur est concentré au moyen d'une lentille fortement convergente. Un miroir plan placé au delà renvoie la lumière excitatrice sur la préparation. Ce double artifice est très efficace, et rend possibles des mesures qui ne l'étaient pas auparavant. J'ai vérifié du reste que la lumière diffusée reste toujours inobservable dans ces conditions.

Lorsque le quartz n'est pas excité et que la lanterne est en activité, le liquide fluorescent est faiblement lumineux, car, ainsi qu'il a déjà été dit, l'extinction des quartz entre nicols croisés n'est jamais totale. Cependant, la lumière qui parvient alors à la lunette d'observation est si faible que toute mesure se montre impossible.

Après avoir pris ces précautions, je me suis proposé de faire quel-

ques observations préliminaires sur deux substances dont la fluorescence est particulièrement brillante, le sulfate de quinine et la fluorescéine. D'après les évaluations de M. F. Perrin, ces deux substances ont des durées d'émission très différentes. Si mon appareil fonctionne correctement, il doit manifester cette différence.

Les premiers essais furent assez décevants, comme n'accusant aucune différence systématique, ce qui me conduisit à reprendre la question des réglages avec toute la rigueur possible. Voici le tableau des réglages adoptés, et qui se sont montrés à même de fournir des résultats corrects et fidèles.

1° *Faisceau primaire.* — A. On enlève tout système convergent. On règle le banc d'optique à l'horizontalité au moyen d'un niveau à bulle. Les deux nicols N_1N_2 (1) sont placés avant tout réglage dans leur position d'emploi, car ils décalent les faisceaux, comme le fait toute lame plan-parallèle en incidence oblique ; le réglage ne saurait donc être fait sans eux. On met en outre le quartz neutre en incidence normale, pour avoir de la lumière, puisque les nicols sont à l'extinction. On installe sur le banc d'optique, entre le nicol N_1 et la lanterne, et le plus loin possible l'un de l'autre, les deux diaphragmes iris D_2D_3 en ouverture minima (diamètre environ 3 mm.). On délimite ainsi un faisceau étroit, dit *faisceau de référence*. On dispose d'autre part le diaphragme D_5 d'environ 5 mm. d'ouverture, centré sur l'ouverture circulaire pratiquée dans la plaque supportant les fils d'acier servant de guides au chariot, du côté laboratoire.

On déplace alors la table supportant le banc d'optique en hauteur, latéralement, et en direction de telle sorte que le faisceau soit axé sur ce diaphragme (pour le déplacement latéral et en direction, des vis portées par des supports solidaires du plancher permettent d'actionner par mouvements lents et irréversibles le pied de la table ; le déplacement en hauteur se fait parallèlement à lui-même au moyen du mécanisme habituel de ces tables Zeiss). On place alors le chariot le plus loin possible, donc sur le pilier 4. On a disposé sur la lentille du chariot un réticule centré. Le chariot est alors placé à sa hauteur normale de fonctionnement, qui correspond à un déplacement horizontal (depuis son point de départ, c'est-à-dire depuis la plaque supportant les fils d'acier du côté laboratoire) : le faisceau arrive alors exactement à la hauteur du réticule du chariot, mais avec un écart latéral plus ou moins important. Ce fait une fois constaté on actionne les vis agissant sur le pied du banc d'optique jusqu'à un axage précis de ce faisceau : ce dernier doit être à ce moment centré tout à la fois sur le diaphragme d'entrée et sur le réticule du chariot placé sur le pilier 4. Ainsi qu'il a été déjà dit, le chariot étant donc

(1) Suivre ces détails sur la figure 15.

sur la terrasse, ce réglage se fait la nuit, et, afin de pouvoir faire les observations et les retouches correspondantes depuis le laboratoire, je faisais usage d'un prisme pentagonal permettant de rejeter sur le côté le faisceau de retour, et d'une lunette.

B. — On dispose le quartz électrique en incidence normale et on enlève le quartz neutre (sans quoi il y aurait extinction). On règle alors la position du quartz électrique (en hauteur et latéralement) de sorte que l'ombre portée de ses bords soit exactement centrée sur le réticule du chariot.

C. — C'est seulement alors que l'on peut mettre en place successivement les systèmes convergents. Chacun d'eux est disposé par tâtonnements de façon à ne pas troubler les précédents réglages. On introduit d'abord le condensateur de la lanterne et le diaphragme D_1, puis la lentille L_1 qui projette l'image du diaphragme D_1 sur le quartz électrique. Quand cette image est bien en place, le faisceau doit rester axé sur le réticule du chariot toujours placé sur le pilier 4, ce qui se vérifie aisément.

On met en place à son tour le gros objectif L_2, en réglant sa position en hauteur et latéralement, à nouveau de sorte que le faisceau reste axé sur le réticule du chariot. Il doit alors être aussi axé sur l'objectif.

Puis on rapproche progressivement le chariot, en le mettant à sa hauteur normale (qui correspond toujours à un déplacement horizontal) successivement sur les piliers 3, 2, 1, et l'on vérifie que le centrage du faisceau sur le réticule du chariot subsiste. Le réglage du faisceau primaire est dès lors terminé.

2° *Faisceau de retour*. — A. — Comme précédemment, on ne met d'abord aucune lentille sur le trajet du faisceau de retour. Le prisme à réflexion totale est disposé à peu près correctement à l'aide d'un prisme pentagonal substitué momentanément au miroir transparent (1). Le faisceau doit être axé dans toute sa longueur sur une mire disposée en coïncidence avec l'ouverture du tube du nicol analyseur, c'est-à dire en déplaçant le support de ce tube sur son banc d'optique (parallèle au premier) depuis le prisme à réflexion totale jusqu'à sa position normale de fonctionnement : le tube et sa mire sont d'abord disposés à la hauteur du faisceau lorsqu'ils sont contre le prisme ; si alors on les éloigne, et que le faisceau ne reste pas axé sur la mire, on retouche au callage du prisme jusqu'à centrage exact.

B. — Ce réglage étant fait, on remet le miroir transparent à sa

(1) On sait que le prisme pentagonal convenablement taillé (dont on fait usage dans les télémètres) réfléchit la lumière à 90° de sa direction d'incidence, même si son orientation n'est pas rigoureusement correcte.

place, et on l'oriente dans la pince spéciale qui le porte jusqu'à ce que le faisceau de retour soit à nouveau axé sur la mire dans toute sa longueur.

C. — On regarde dans la lunette. On doit voir, en agissant sur le tirage de la lunette, successivement les deux images du quartz électrique ([1]), puis l'image du nicol analyseur, centrées dans le champ de la lunette. Pour y arriver, on s'arrange d'abord de façon que le faisceau tombe bien symétriquement sur l'objectif de la lunette. Dans ce but, on a à sa disposition : 1° Un déplacement latéral de la table portant la lunette, au moyen de vis tournant dans des supports fixés au plancher, et permettant de pousser latéralement de petites quantités et de façon irréversible les pieds de la table. 2° Un déplacement en hauteur et un mouvement de rotation de la lunette horizontale ([2]) autour d'un axe vertical (Un jeu de vis callantes et un niveau à bulle ont permis de rendre au préalable cet axe vertical et l'axe optique de la lunette horizontal). Puis on oriente la lunette de façon à avoir les deux images du quartz électrique disposées symétriquement dans le champ. Enfin, on déplace un peu la lunette latéralement par translation jusqu'à ce que la condition d'axage soit également remplie pour le nicol. Il est clair que ces derniers réglages ne peuvent se faire que par approximations successives, car ils ne sont pas indépendants les uns des autres, et l'un d'eux détruit en partie le précédent. Mais en fait on arrive très vite avec un peu d'habitude à un réglage satisfaisant.

D. — On installe la lentille L_3 contre le prisme à réflexion totale, et on lui donne (au moyen des commandes spéciales que comporte son support) de petits déplacements latéraux et en hauteur jusqu'à ce que les deux images du quartz électrique reprennent dans le champ de la lunette des positions symétriques.

E. — On opère d'une manière analogue pour la lentille L_5 auxiliaire de la lunette, puis pour la lentille L_4 chargée de concentrer le faisceau sur le trou carré. L'image du quartz électrique donnée par la lentille L_3 doit pour cela être sensiblement dans le plan focal de la lentille L_4.

Lorsqu'on regarde alors dans la lunette, on ne voit évidemment plus les images du quartz électrique, mais on aperçoit par contre l'image brillante de la lentille du chariot.

Cette image (d'ailleurs dédoublée en raison du biréfringent) doit être symétriquement disposée dans le champ de la lunette.

F. — On installe enfin le trou carré (évidemment porté par une monture indépendante) à peu près au centre de la plage éclairée par la

([1]) L'image est double, vu la présence du biréfringent.

([2]) Cette lunette fait en effet partie d'un petit cathétomètre qui permet, comme on sait, ces mouvements.

lentille correspondante L_4. On doit alors avoir dans la lunette, pour un tirage convenable, deux images de ce trou axées dans le champ de la lunette, d'éclairement bien uniforme et juxtaposées.

Ceci fait, les réglages sont terminés.

Après ces réglages optiques, il y a lieu de reconsidérer avec beaucoup de soin les diffusions, dont la présence constitue une cause d'erreur importante, ainsi qu'il a déjà été dit, du fait que les corps fluorescents, même les plus brillants, constituent toujours de faibles sources de lumière. Nous avons déjà vu comment l'on y remédie de proche en proche, par la disposition convenable de diaphragmes et d'écrans noircis. C'est au cours de l'une de ces opérations que je me suis aperçu de l'importance qu'il y avait à maintenir très propres les quartz, qui sont sur une portion étroite et très intense du faisceau ; et que j'ai découvert la présence d'une forte diffusion de lumière polarisée par le nicole N_1 : ce qui m'a conduit à le munir à la sortie d'un diaphragme noirci arrêtant cette diffusion particulièrement nuisible aux mesures.

C'est après cette suite laborieuse de réglages que j'ai pu reprendre des essais de mesures comparatives, qui ont porté sur le verre d'urane, le sulfate de quinine et la fluorescéine. Voici un exemple des séries de mesures faites sur ces trois corps :

	Valeurs de α
Verre d'urane.	11,5 — 10,5 — 12,5 — 13 — 12,5 — 11,5 — 10,5 — 12°.
Sulfate de quinine. . .	13,5 — 15 — 13,5 — 14°5.
Fluorescéine .	15 — 15,5 — 16°.

On voit qu'à l'inverse de ce qui se passait précédemment, le montage accuse des différences, et, en ce qui concerne le sulfate de quinine et la fluorescéine, dans le sens prévu.

Avant de passer aux mesures définitives, j'ai encore revisé soigneusement tous les réglages, et, à titre de vérification d'un autre ordre dont l'utilité a déjà été indiquée, j'ai mesuré la biréfringence d'un quartz pour diverses positions du chariot.

Distance du chariot	Valeurs de α (1)
6 m. . .	19,5 — 20 — 19,5 — 19 — 19 — 19 — 20.
14 » . .	20 — 20,5 — 19,5.
20 » . .	19 — 19 — 19 — ...
	19 — 19 — 19 — ...
25 » . .	19 — 19 — 19 — ...

(1) On voit que les valeurs de α sont bien plus faibles que précédemment. Cela provient de l'élimination de la lumière *polarisée* diffusée par le nicol N_1.

On voit que le résultat est pratiquement invariable, comme il convient. Certes, les mesures à distance sont moins précises, car nécessairement la lumière de retour est alors plus faible, le faisceau s'élargissant avec la distance (puisque la source initiale n'est pas ponctuelle), de sorte qu'à mesure que la distance croît, la lentille du chariot ne reçoit qu'une portion de plus en plus faible du faisceau.

A la suite de ce résultat, et par manière de vérification nouvelle, j'ai détruit et refait à nouveau tous les réglages, et retrouvé encore la constance de la biréfringence d'un quartz, pour toutes les distances possibles du chariot.

Je pouvais dès lors en toute confiance tracer la courbe du miroir.

Courbe du miroir. — La courbe du miroir est tracée point par point en faisant varier la distance du chariot, et en mesurant pour chaque distance la valeur correspondante de α pour laquelle se trouve réalisée l'égalité des deux plages du biréfringent dans le champ de la lunette. Ces mesures se font nécessairement la nuit, de façon à ne pas être gêné par la lumière extérieure sur la terrasse. Ainsi qu'il a déjà été dit, la terrasse est jalonnée de piliers répartis en des positions symétriques par rapport à la direction des fils d'acier supportant et guidant le chariot. Ces piliers constituaient des repères fixes d'un emploi commode pour le but à atteindre, et les mesures ont été faites en plaçant successivement le chariot au-dessus de chacun de ces piliers. Comme la courbe est très tendue, malheureusement pour la précision des mesures, la détermination d'un plus grand nombre de points aurait été quelque peu illusoire.

Les mesures faites ont été nombreuses, en vérifiant chaque fois les réglages en conformité avec le tableau détaillé ci-dessus. La concordance des résultats permet de considérer ceux-ci comme exacts, dans les limites de la précision. Voici les valeurs de α obtenues ainsi :

Distance du chariot	Valeurs de α
2,5 m.	18°
6,0 »	16°5
14,0 »	13°
20,0 »	11°5
25,0 »	11°.

La présence de la lentille L_2 et de divers autres accessoires rend impossibles les mesures à des distances inférieures à 2,5 m. Ceci n'avait en principe pas d'inconvénients, le montage étant destiné à la mesure de durées de fluorescence relativement longues.

Les nombres du tableau précédent ont été obtenus par mesure directe au décamètre de la distance du quartz oscillant au miroir concave porté par le chariot. La précision de ces mesures de distances était bien supérieure à celle qui aurait été logiquement nécessaire, les valeurs de α étant entachées d'une erreur absolue de $\pm$ 0°5.

On voit que, en raison de la faible amplitude des variations de α, savoir 7°, la précision est assez limitée, et ce défaut, que j'ai cherché à atténuer par tous les moyens possibles, me semble être inhérent au principe même de la méthode, à laquelle il n'apparaît pas, dans l'état actuel, que l'on puisse demander beaucoup plus que des ordres de grandeur.

On trouvera plus loin, page 269, la courbe du miroir basée sur ces résultats.

Détermination des vies moyennes. — Le montage était destiné à la mesure de vies relativement longues, et il était indiqué d'autre part, pour cet essai de méthode, de s'adresser à une substance fluorescente particulièrement brillante. Le corps qui m'a semblé répondre le mieux tout à la fois à ces deux conditions est le sulfate de quinine en solution acidulée. Après divers essais pour obtenir la concentration la plus favorable, je me suis arrêté à une solution de sulfate de quinine de concentration $2 . 10^{-3}$ g./cm³ dans une solution aqueuse d'acide sulfurique au titre N/10.

Mais je désirais aussi exercer un contrôle en étudiant une substance de durée de vie nettement différente, et également douée d'une fluorescence brillante. Il aurait été souhaitable de s'adresser à un corps de durée de vie plus grande que celle du sulfate de quinine, tout en restant dans les limites de fonctionnement du montage. Je n'en ai pas trouvé qui réponde à ces conditions, et me suis résigné à prendre la fluorescéine, bien que ce corps présente une durée de vie trop petite pour mon appareil, et de valeur située en deçà des limites de son fonctionnement normal. En faisant également des essais comparatifs de concentration, j'ai constaté que la solution aqueuse à la concentration 10^{-3} donnait les meilleurs résultats en ce qui concerne l'émission de lumière.

Pour faire les mesures, il suffit, rappelons-le, de placer au delà des quartz l'ampoule contenant la substance à étudier, de concentrer sur elle la lumière incidente au moyen d'une lentille fortement convergente (L^{II} dans la figure 15), avec au delà de l'ampoule un miroir plan renvoyant la lumière émergente sur la préparation. On observe dans la lunette deux plages dont on amène les éclairements à égalité par la rotation du nicol analyseur N_3. C'est ainsi qu'ont été obtenus un grand nombre de fois les nombres suivants :

$\alpha = 18°$ pour la fluorescéine [1]
$\alpha = 16°$ pour le sulfate de quinine,

avec une incertitude probable de $\pm$ 0°5 dans ce dernier cas.

[1] Comme nous l'avons déjà vu, l'angle de 18° constitue la limite de fonctionnement du fluoromètre au point de vue de sa graduation en durées.

Ces nombres sont le résultat brut des mesures. Pour en déduire les durées de vie moyenne τ des deux substances envisagées, nous allons maintenant faire appel aux considérations théoriques développées ci-dessus, et en particulier à la récapitulation de la page 236. Rappelons-les brièvement, afin de mener à bien le calcul en toute clarté.

Nous appelons θ le temps mis par la lumière pour accomplir le parcours KR_2K,

t l'instant où le quartz Q_2 reçoit la lumière de retour,

t_l la durée du parcours $Q_2K + KQ_2$.

Nous avons vu que, en tenant compte de ce parcours, dit *parcours lumineux nuisible*, la courbe du miroir a pour équation :

$$\frac{\overline{J_1^{\perp}}}{\overline{J_1^{\parallel}}} = \frac{\overline{I(t-t_l-\theta).R(t)}}{1-\overline{I(t-t_l-\theta).R(t)}}$$

le rapport $\overline{J_1^{\perp}}/\overline{J_1^{\parallel}}$ ayant d'ailleurs pour mesure :

$$\frac{\overline{J_1^{\perp}}}{\overline{J_1^{\parallel}}} = \mathrm{tg}^2\,\alpha.$$

Lorsque le même rapport d'intensités aux deux plages du wollaston (donc la même valeur de α) est réalisé avec le miroir et avec la substance fluorescente, on peut écrire :

(9) $$\overline{I(t-t_l-\theta).R(t)} = \overline{E(t-t_l).R(t)}$$

qui peut se mettre sous la forme (voir plus haut, page 224) :

(8′) $$f(\theta) = g(\tau).$$

L'équation de la courbe du miroir peut s'écrire :

$$\frac{\overline{J_1^{\perp}}}{\overline{J_1^{\parallel}}} = \mathrm{tg}^2\,\alpha = \varphi(\theta).$$

Reprenant les résultats de la page 235, nous pouvons écrire aussi :

$$\frac{\overline{J_1^{\perp}}}{\overline{J_1^{\parallel}}} = \mathrm{tg}^2\,\alpha = \frac{f}{I_0 - f}$$

d'où nous tirons :

$$f = I_0\,\frac{\mathrm{tg}^2\,\alpha}{1+\mathrm{tg}^2\,\alpha},$$

ou encore :

$$f = I_0 \sin^2 \alpha.$$

Mais d'autre part f est de la forme [équation (15) de la page 226] :

$$(15') \qquad f = I_0^2 + \frac{I_1^2 + I_1'^2}{2} \cos \Omega\theta + \frac{I_2^2 + I_2'^2}{2} \cos 2\Omega\theta + \ldots$$

Il s'agit donc d'extraire de la courbe du miroir un développement de la forme :

$$(27) \qquad I_0 \sin^2 \alpha = B_0 + B_1 \cos \Omega\theta + B_2 \cos 2\Omega\theta + \ldots$$

En identifiant les seconds membres de (15') et de (27), nous obtiendrons les coefficients de f, savoir :

$$\frac{I_1^2 + I_2'^2}{2}; \qquad \frac{I_2^2 + I_2'^2}{2}; \qquad \frac{I_3^2 + I_3'^2}{2}; \; \ldots, \text{ etc.}$$

Ceci nous permettra de calculer les U_m (quant aux U'_m, ils sont nuls) de l'équation (17) de la page 227, équation en ρ dont la résolution permet d'obtenir τ en fonction de σ, donc de θ.

Il s'agit donc avant tout d'obtenir le développement en série de Fourrier de la fonction :

$$\sin^2 \alpha = f(\Omega\theta).$$

Pour cela, il suffit de reprendre les points expérimentaux de la courbe du miroir :

$$\operatorname{tg}^2 \alpha = f(\theta)$$

et au moyen de ces résultats de tracer la courbe en $\sin^2 \alpha$.

Construction de la courbe $\sin^2 \alpha = f(\Omega\theta)$. — Reprenons les données de la page 264, mais en tenant compte cette fois du parcours lumineux nuisible.

Positions du chariot	Distances R_2Q_2	Distances KR_2	α
Origine . . .	2,5 m.	2,25 m.	18°0
Pilier 1 . . .	6,0 »	5,75 »	16°5
» 2 . . .	14,0 »	13,75 »	13°0
» 3 . . .	20,0 »	19,75 »	11°5
» 4 . . .	25,0 »	24,75 »	11°0

Aux distances KR_2, nous allons maintenant faire correspondre les durées de parcours de l'aller et retour par la lumière, en adoptant pour c la valeur usuelle, bien suffisamment précise pour le but actuel. Nous allons mettre en regard des valeurs de θ, puis de $\Omega\theta$ ainsi calculées, les valeurs correspondantes de α, $\operatorname{tg} \alpha$, $\operatorname{tg}^2 \alpha$ et $\sin^2 \alpha$.

θ (10^{-8} s.)	$\Omega\theta$ (radians)	$\Omega\theta$ (degrés)	tg α	$tg^2 \alpha \times 10^3$	$\sin^2 \alpha \times 10^3$
1,50	0,1778	10°11′14″	0,3249	105,6	95,5
3,83	0,4542	26°01′25″	0,2962	87,7	80,6
9,17	1,087	62°16′50″	0,2309	53,3	50,6
13,17	1,561	89°26′19″	0,2034	41,4	39,8
16,50	1,956	112°04′14″	0,1944	37,8	36,4

La courbe de la figure 19 ci-contre, que nous pouvons appeler désormais *courbe du miroir* (1), traduit ces résultats.

Nous savons (voir plus haut, théorie des fluoromètres) que la courbe du miroir est périodique. Elle présente des maxima pour $\Omega\theta = n \times 2\pi$ et des minima pour $\Omega\theta = \left(n + \frac{1}{2}\right) \times 2\pi$, avec $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$ En particulier, on a un maximum pour $\Omega\theta = 0$ et $\Omega\theta = 2\pi$; un minimum pour $\Omega\theta = \pi$.

Pour faire l'analyse harmonique d'une courbe, il faut en principe avoir celle-ci sur l'étendue d'une période, ce qui présentement n'est pas le cas, et il s'en faut de beaucoup.

Devant cette situation, j'ai d'abord tenté d'opérer empiriquement, c'est-à-dire de calculer les coefficients B_0, B_1, B_2, ... du développement par tâtonnements successifs, jusqu'à obtenir une *courbe calculée* qui coïncide à peu près avec la *courbe expérimentale*, au moins dans le domaine des mesures. Mais je me suis buté dans cette entreprise à des difficultés de calcul inextricables, et, après beaucoup de vains efforts, j'ai dû y renoncer. Force m'était donc de recourir aux procédés classiques d'analyse harmonique. Pour cela j'ai dû prolonger la courbe, d'une façon certes assez arbitraire, au delà du domaine des mesures d'étalonnage. Admettant la symétrie de la courbe, je me suis borné au tracé jusqu'à $\Omega\theta = \pi$, c'est-à-dire jusqu'au minimum. La justification *a posteriori* de ce procédé fut l'obtention de coefficients fournissant une courbe calculée très voisine de la courbe expérimentale, comme le montre la figure 19 (courbe calculée, en pointillé).

Je me bornerai à quelques explications sur le procédé d'analyse utilisé.

J'ai d'abord tenté de me servir de la méthode indiquée par Bouasse (*Math. Gén.*, t. I, p. 325, § 271), mais je me suis bien vite rendu compte du manque de précision des résultats fournis par cette méthode dans le cas présent. N'ayant pas d'analyseur harmonique à ma disposition, j'ai pratiqué les intégrations nécessaires en traçant sur papier millimétrique, les courbes $F(\Omega\theta)$; $F(\Omega\theta) \cos \Omega\theta$;

(1) Car la courbe brute $\alpha = f(d)$ est sans intérêt.

$F(\Omega\theta)\cos 2\Omega\theta$; . . ., etc., et déterminant les aires par pesées des surfaces découpées [1], et mesure de la densité superficielle par pesée d'un échantillon pris dans la même feuille et contigu à la surface découpée.

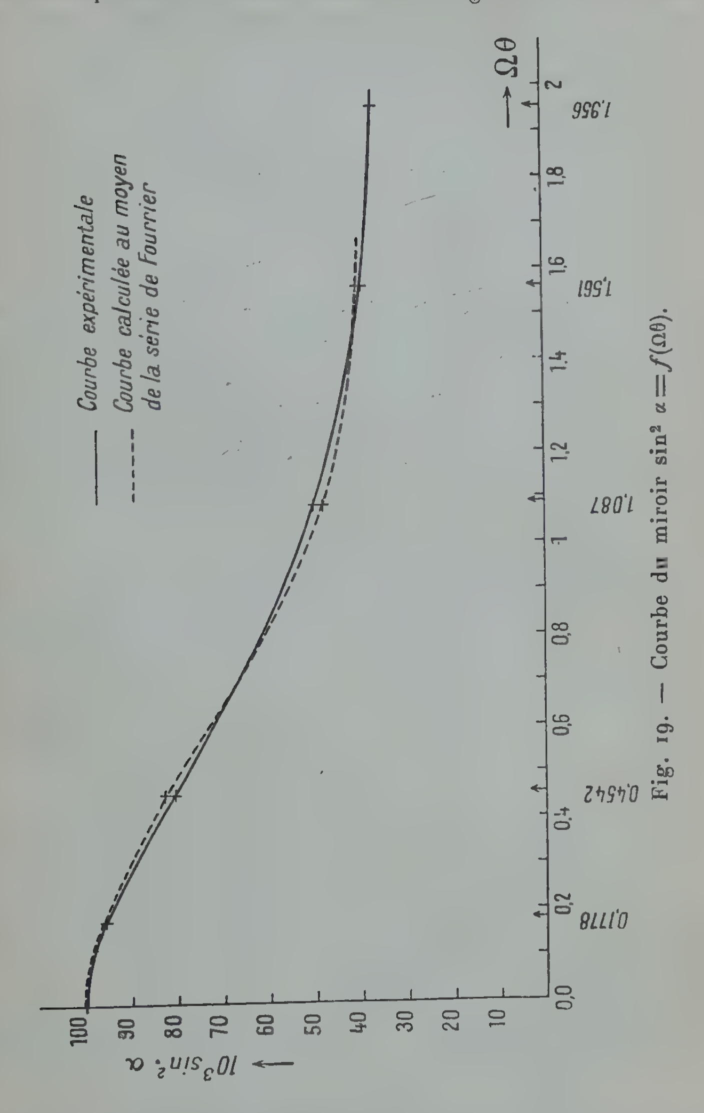


Fig. 19. — Courbe du miroir $\sin^2 \alpha = f(\Omega\theta)$.

(1) En réalité, et pour accroître la précision, l'aire de la majeure partie de la surface était mesurée directement ; seule la frange irrégulière voisine de la courbe était déterminée par pesée.

Ayant calculé ainsi les trois premiers coefficients, j'ai exercé un premier contrôle en calculant quelques points de la courbe au moyen de la série obtenue, et confrontant les résultats, dans le domaine des mesures, avec les valeurs expérimentales fournies par la courbe du miroir.

Voici le tableau qui résume cette vérification :

$\Omega\theta$	$10^3 \sin^2 \alpha$ calculé	$10^3 \sin^2 \alpha$ observé	Δ
0,1778	90,5	95,5	-5
0,4542	82,8	80,5	$+2,3$
1,087	53,7	50,5	$+3,2$
1,561	37,7	39,7	-2

On voit que des écarts assez importants se présentent. J'ai donc poursuivi le calcul, en tentant après l'obtention de chaque terme une nouvelle vérification, constatant, ce faisant, que les écarts allaient s'amenuisant à mesure que le nombre des termes croissait, comme il est naturel. Je me suis arrêté au 5e terme, estimant alors la coïncidence suffisante, eu égard à la précision limitée des mesures.

Voici le tableau des cinq coefficients ainsi obtenus :

$B_0 = 50$; $B_1 = 26$; $B_2 = 12,5$; $B_3 = 6$; $B_4 = 3,1$; $B_5 = 1,2$.

Et voici le tableau de vérification correspondant :

$\Omega\theta$	$10^3 \sin^2 \alpha$ calculé	$10^3 \sin^2 \alpha$ observé	Δ
0,1778	95,6	95,5	$+0,1$
0,4542	82,9	80,5	$+2,4$
1,087	48,7	50,5	$-1,8$
1,561	40,7	39,7	$+1,0$

On voit que les écarts sont maintenant assez faibles pour pouvoir être négligés, compte tenu de ce que la mesure de α comporte une erreur de l'ordre du demi-degré : par exemple, pour l'écart le plus grand de $+2,4$, l'erreur de $\pm 0°5$ sur la mesure de α donne une erreur de ± 4 unités pour la valeur de $10^3 \sin^2 \alpha$. La figure 19 montre la confrontation des deux courbes expérimentale en trait plein, calculée en trait interrompu.

Calcul de τ. — Le développement en série de Fourrier de la fonction $\sin^2 \alpha = f(\Omega\theta)$ est en définitive le suivant (en multipliant les deux membres de l'équation par I_0) :

$$I_0 \sin^2 \alpha = I_0^2 + 0,026\, I_0 \cos \Omega\theta + 0,0125\, I_0 \cos 2\Omega\theta + 0,006\, I_0 \cos 3\Omega\theta + 0,0031\, I_0 \cos 4\Omega\theta + 0,0012\, I_0 \cos 5\Omega\theta \qquad \text{avec } I_0 = 0,05,$$

Identifions avec l'expression de f (voir plus haut, page 267) :

$$f = I_0^2 + \frac{I_1^2 + I_1'^2}{2} \cos \Omega\theta + \frac{I_2^2 + I_2'^2}{2} \cos 2\Omega\theta + \frac{I_3^2 + I_3'^2}{2} \cos 3\Omega\theta \ldots$$

Ceci nous donnera, d'après les équations (13) de la page 226 :

$$P_1 = \frac{I_1^2 + I_1'^2}{2} = 13.10^{-4} \qquad P'_1 = 0$$

$$P_2 = \frac{I_2^2 + I_2'^2}{2} = 6,25.10^{-4} \qquad P'_2 = 0$$

$$P_3 = \frac{I_3^2 + I_3'^2}{2} = 3.10^{-4} \qquad P'_3 = 0$$

$$P_4 = \frac{I_4^2 + I_4'^2}{2} = 1,55.10^{-4} \qquad P'_4 = 0$$

$$P_5 = \frac{I_5^2 + I_5'^2}{2} = 0,6.10^{-4} \qquad P'_5 = 0$$

[Par exemple $\frac{I_1^2 + I_1'^2}{2}$ est égal à $0,026 \times I_0$, donc à $0,026 \times 0,05 = 13.10^{-4}$; de même pour les autres coefficients].

Tenant compte de l'espace lumineux nuisible, les U_m prennent les valeurs (voir page 226) :

$$U_m = P_m \cos m\Omega t_l$$

t_l étant la durée du parcours par la lumière de l'espace nuisible, ici égal à 50 cm. (¹), soit : $t_l = \frac{1}{6} . 10^{-8}$ s.

$$l = \Omega t_l = \frac{6,28}{0,53.10^{-6}} \times \frac{1}{6} . 10^{-8} = 1,974.10^{-2} \text{ rad.}$$

ce qui donne pour les angles, en degrés, les cos correspondants :

$$\begin{array}{ll} \Omega t_l = 1^{\circ}07'50'' & \cos \Omega t_l = 0,9998 \\ 2\Omega t_l = 2^{\circ}15'40'' & \cos 2\Omega t_l = 0,9992 \\ 3\Omega t_l = 3^{\circ}23'20'' & \cos 3\Omega t_l = 0,9982 \\ 4\Omega t_l = 4^{\circ}31'10'' & \cos 4\Omega t_l = 0,9969 \\ 5\Omega t_l = 5^{\circ}39'00'' & \cos 5\Omega t_l = 0,9951 \end{array}$$

ont des valeurs pratiquement égales à l'unité, de sorte que les

$$U_m = P_m \cos ml$$

s'identifient pratiquement avec les P_m calculés plus haut, c'est-à-dire :

$$\begin{array}{ll} U_1 = 13.10^{-4} & U_4 = 1,55.10^{-4} \\ U_2 = 6,25.10^{-4} & U_5 = 0,6.10^{-4} \\ U_3 = 3.10^{-4} & \end{array}$$

(¹) L'ampoule fluorescente étant située à 25 cm. du quartz Q_2.

On voit que l'espace nuisible joue ici un rôle absolument négligeable.

Reprenons donc l'équation (17) de la page 227, qui devient ici :

$$(17)\quad \left\{ \begin{array}{l} 13\cos\Omega\theta + 6{,}25\cos 2\Omega\theta + 3\cos 3\Omega\theta + 1{,}55\cos 4\Omega\theta \\ \quad + 0{,}6\cos 5\Omega\theta = \frac{13}{1+\rho^2} + \frac{6{,}25}{1+2\rho^2} + \frac{3}{1+3\rho^2} + \frac{1{,}55}{1+4\rho^2} + \frac{0{,}6}{1+5\rho^2}. \end{array} \right.$$

C'est cette équation qui, compte tenu de la valeur $\Omega\theta$ correspondant à la mesure effectuée, permettra d'obtenir la valeur de ρ, et donc celle de τ caractérisant la substance étudiée.

Fluorescéine. — Nous avons vu que la mesure relative à la fluorescéine a donné :

$$\alpha = 18°.$$

En revenant à la courbe du miroir, on constate que pour $\alpha = 18°$, on a $\Omega\theta = 0{,}1778$. Il est dès lors aisé de calculer le premier membre de l'équation (17), qui se montre égal à 22.79. On a donc l'équation en ρ^2 :

$$\frac{13}{1+\rho^2} + \frac{6{,}25}{1+2\rho^2} + \frac{3}{1+3\rho^2} + \frac{1{,}55}{1+4\rho^2} + \frac{0{,}6}{1+5\rho^2} = 22{,}79.$$

Pour résoudre cette équation, j'ai opéré graphiquement, en construisant la courbe $Z = f(\rho^2)$, et cherchant sur cette courbe la valeur de ρ^2 qui correspond à $Z = 22{,}79$. Le résultat est

$$\rho^2 = 0{,}04065, \text{ d'où } \rho = 0{,}2016.$$

Mais $\rho = \Omega\tau$, d'où $\qquad \tau = \frac{T}{2\pi} \times 0{,}2016.$

La période des variations d'intensité lumineuse est la moitié de la période des oscillations du quartz. On a donc :

$$T = \frac{1{,}06}{2} \cdot 10^{-6}$$

$$\tau = 0{,}15915 \times \frac{1{,}06}{2} \cdot 10^{-6} \times 0{,}2016$$

ce qui donne

$$\tau = 1{,}7 \cdot 10^{-8}\ \text{s}.$$

Pour la fluorescéine, je n'ai pas considéré comme utile de déterminer l'erreur absolue ; du reste, le calcul est impossible pour la limite supérieure $\alpha = 18°30'$, car cette valeur de α se trouve en dehors du champ des mesures de détermination de la courbe du miroir. L'appareil n'était pas destiné à la mesure de valeurs aussi faibles de τ, et je n'ai considéré la fluorescéine que pour faire une expérience de contrôle.

Sulfate de quinine. — Dans le cas du sulfate de quinine, le résultat de la mesure était (voir plus haut page 265) :

$$\alpha = 16° \pm 0°5.$$

La courbe du miroir donne :

pour $\alpha = 15°30'$ $10^3 \sin^2 \alpha = 71,42$ $\Omega\theta = 0,610$
» $\alpha = 16°$ $10^3 \sin^2 \alpha = 75,98$ $\Omega\theta = 0,527$
» $\alpha = 16°30'$ $10^3 \sin^2 \alpha = 80,67$ $\Omega\theta = 0,450$

Les P_m et les U_m conservent les mêmes valeurs que précédemment. L'équation (17) en ρ^2 n'est donc pas modifiée ; il suffit de lui appliquer dans les trois cas la méthode de résolution graphique indiquée ci-dessus, ce qui donne :

1° Pour $\alpha = 15°30'$ $f(\rho^2) = 10,26$ $\rho^2 = 0,91$ $\rho = 0,954$
$$\tau + \Delta\tau = 8,05 . 10^{-8} \text{ s.}$$
2° Pour $\alpha = 16°$ $f(\rho^2) = 12,99$ $\rho^2 = 0,569$ $\rho = 0,7543$
$$\tau = 6,4 . 10^{-8} \text{ s.}$$
3° Pour $\alpha = 16°30'$ $f(\rho^2) = 16,32$ $\rho^2 = 0,31$ $\rho = 0,557$
$$\tau - \Delta\tau = 4,7 . 10^{-8} \text{ s.}$$

Ainsi, la durée de vie des molécules activées de sulfate de quinine se montre, compte tenu de l'erreur sur la mesure de α, égale à :

$$\tau = (6,4 \pm 1,7) . 10^{-8} \text{ s.}$$

ou, de façon plus en accord avec l'erreur observée :

$$\tau = (6 \pm 2) . 10^{-8} \text{ s.}$$

M. F. Perrin (1) avait obtenu, par sa méthode de calcul basée sur les mesures de polarisation de fluorescence :

$$\tau = 4 . 10^{-8} \text{ s.}$$

mais sans donner d'indication sur l'erreur probable.

DISCUSSION DES RÉSULTATS — CONCLUSION

En résumé, la méthode du fluoromètre à quartz piézoélectrique, séduisante à première vue, s'est en fait montrée d'une réalisation difficile, pour les raisons suivantes :

1° Impossibilité de réaliser un montage avec séparation des faisceaux d'aller et de retour, en raison d'une répartition variable de l'énergie de l'oscillatrice entre les deux quartz groupés en parrallèle. D'où la nécessité d'emploi d'un quartz oscillant unique, le même pour la lumière d'aller et de retour, ce qui introduit de grosses difficultés pour éliminer complètement la lumière diffusée.

2° Fait plus grave encore, parce que sans remède : impossibilité d'obtenir une extinction rigoureuse du faisceau par le système des

(1) *Loc. cit.*

quartz croisés entre nicols à l'extinction. Lors du fonctionnement de l'appareil, les minima d'intensité lumineuse seront relativement élevés, ce qui assigne une limite infranchissable à la précision des mesures.

3° Enfin, le procédé de superposition d'une différence de potentiel continue à la différence de potentiel de haute fréquence appliquée au quartz, qui s'était montré si avantageux dans le cas du nitrobenzène, n'a pu être utilisé dans le cas du quartz, ce qui contribue à décroître la sensibilité de la méthode, en fournissant une courbe du miroir très aplatie.

Malgré ces graves inconvénients, un montage a pu être réalisé, donnant des résultats, sinon précis, du moins fidèles dans les limites de précision du dispositif, et de l'ordre de grandeur attendu. Des mesures ont pu être faites, d'abord à titre d'essai sur la fluorescéine, choisie en raison de l'intensité de sa fluorescence, mais dont la durée de vie se trouve à la limite inférieure des conditions d'emploi de l'appareil, destiné en fait à la mesure de durées de vie sensiblement plus longues, ensuite sur la seule substance à fluorescence intense que j'aie pu trouver, dont la durée de vie rentre dans les limites de fonctionnement du montage, à savoir le sulfate de quinine en solution acide.

La fluorescéine a donné un résultat dont l'ordre de grandeur est admissible, et c'est tout ce que l'on pouvait demander dans ce cas pour lequel, je le répète, l'appareil n'avait pas été construit.

En ce qui concerne le sulfate de quinine, le résultat définitif est compris entre 4.10^{-8} s. et 8.10^{-8} s. Aucune mesure directe n'avait été encore pratiquée sur cette substance. La méthode d'évaluation indirecte, basée sur l'étude de la polarisation de fluorescence, avait fourni à M. F. Perrin une valeur qui se trouve être à la limite inférieure du résultat fourni par les présentes mesures.

Qu'il me soit permis d'évoquer ici le souvenir ému de mon cher et regretté maître Jean Perrin, qui m'a accordé pendant de longues années dans son laboratoire une hospitalité large et affectueuse; de remercier M. le Professeur Francis Perrin, qui a bien voulu me confier ce travail, s'y intéresser, m'aider de ses conseils et de ses suggestions.

Laboratoire de Chimie-Physique.

OUVRAGES REÇUS

Mesures en Radiotechnique, par E. Fromy, Professeur à l'Ecole Supérieure d'électricité, 1 vol. VIII-660 pages, 16 × 25, avec 475 figures, 1943, Dunod Éditeur, 92, rue Bonaparte, Paris (6e).

Cet ouvrage constitue le cours de Mesures de la Section Radioélectricité de l'Ecole Supérieure d'Electricité, mais il s'adresse aussi aux techniciens, de plus en plus nombreux, qui sont conduits à utiliser pour des applications nouvelles les mesures radioélectriques. L'auteur suppose qu'ils ont les connaissances générales nécessaires sur les courants continus et les courants alternatifs industriels ; il s'est limité systématiquement à l'examen des problèmes spéciaux posés par l'exécution des mesures aux fréquences acoustiques et radioélectriques, jusqu'aux ondes métriques.

A mesure que la fréquence croît l'aspect physique des phénomènes apparents et le comportement des divers circuits ou éléments de circuit se modifient progressivement. Aux fréquences inférieures de la gamme musicale, les effets liés à la rapidité de variation du courant (les inductions électromagnétiques et les courants de déplacement à travers les diélectriques) n'apparaissent que dans les appareils spéciaux — inductances et condensateurs — ayant chacun un caractère bien défini : on a alors affaire à des « *circuits à constantes localisées* » analogues à ceux de l'électrotechnique industrielle. Mais si la fréquence s'accroît, les effets d'induction mutuelle entre les divers organes et d'auto-induction dans les connexions prennent une importance croissante, la notion du circuit simple isolé et à constantes localisées disparaît peu à peu pour faire place à celle de circuits multiples de plus en plus complexes : on arrive, selon l'expression de l'auteur, à la notion de circuits à *constantes réparties* dans lesquels, en fait, les connexions sont devenues les éléments constitutifs des circuits.

Aussi, avant d'aborder l'examen des diverses mesures particulières M. Fromy s'est attaché à introduire progressivement les notions fondamentales particulières aux circuits et aux appareillages de mesure qui présentent un caractère général. Il insiste progressivement sur les propriétés réelles de ces divers éléments et des appareils

de mesure, pont et circuit oscillant. Il cherche à signaler au lecteur les causes de perturbation dont il doit se méfier.

C'est alors seulement qu'il étudie les divers procédés de mesure spécialisés et les ensembles radioélectriques, émetteurs et récepteurs. Une place spéciale est faite aux essais sur les récepteurs qui exigent de la part de l'opérateur une plus longue accoutumance. Il n'a pas craint de développer en détail les exemples d'application et les modes opératoires usuels, il estime que les ingénieurs de toutes spécialités qui utilisent de plus en plus les dispositifs de mesure employés en radiotechnique, doivent être mis en garde contre les effets parasites.

Le Gérant : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1948, 2e TRIMESTRE, No D'ORDRE 727. MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, No 883. — 5-1948.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES SUR LA DÉCHARGE EN HAUTE FRÉQUENCE

Par Madeleine CHENOT

Agrégée de l'Université, Professeur-Adjoint à l'Ecole Normale Supérieure de Sèvres

INTRODUCTION

Les décharges lumineuses excitées dans les gaz raréfiés par les courants de haute fréquence ont donné lieu à de nombreuses recherches. Les résultats obtenus ont permis de distinguer deux types de décharges correspondant à deux modes d'excitation ; dans la décharge dite « électrostatique », l'ionisation du gaz est due à un champ électrique alternatif produit par des charges développées sur des électrodes intérieures ou extérieures, ou portées par les spires d'un solénoïde parcouru par un courant de haute fréquence ; dans la décharge « induite », l'illumination du gaz est provoquée par l'action du champ électrique induit dû aux variations du champ magnétique à l'intérieur du solénoïde excitateur. F. Esclangon (1) [1] a précisé dans sa thèse les conditions de ces deux genres de décharges ; un bref historique des recherches d'autres auteurs se trouve au début de son mémoire.

Les expériences que je décrirai ne concernent que la décharge électrostatique dans des tubes pourvus ou non d'électrodes. Dans un exposé remarquable, K. K. Darrow (2) a présenté en 1933 l'ensemble des travaux réalisés à cette époque et relatifs au sujet ainsi limité. La question a fait peu de progrès malgré les recherches plus récentes. Je ne citerai ici que les mémoires auxquels mon travail se rattache directement ; avant de les examiner, quelques observations générales sont nécessaires.

Si l'on compare les phénomènes en haute fréquence aux phénomènes sous tension continue, on constate peu de différences tant que la fréquence est inférieure à un mégacycle par seconde ; au delà, des variations apparaissent qu'il est difficile de systématiser. Le problème est beaucoup plus complexe qu'avec les tensions continues, car s'il inter-

[1] Les numéros entre parenthèses renvoient à la bibliographie.

vient évidemment deux variables indépendantes, pression du gaz et fréquence de l'excitation, il semble important en haute fréquence d'insister sur le rôle d'autres facteurs, longueur du tube et dimensions des électrodes, dont on s'occupe relativement peu sous tension continue; la longueur du tube n'intervient plus de façon simple aux fréquences élevées par suite de l'existence de phénomènes de résonance dus à une propagation par ondes des oscillations des électrons le long du tube; les positions et les dimensions des électrodes, pour un tube de longueur donnée, par le fait qu'elles modifient la distribution du champ, favorisent ou contrarient cette propagation. Il n'est donc pas étonnant d'éprouver quelques difficultés lorsqu'on essaie de déduire des règles générales de la comparaison des différentes expériences ; les mesures d'un auteur se rapportent souvent à un domaine de conditions expérimentales trop restreint et les résultats fragmentaires ne se raccordent pas.

Certains résultats, valables dans un domaine déterminé, sont cependant de grande importance. Ainsi, aux pressions de l'ordre de quelques millimètres de mercure, pour des fréquences de quelques mégacycles par seconde, les recherches de J. S. Townsend et de ses collaborateurs (3) ont montré l'analogie qui existe entre la colonne uniforme de la décharge en haute fréquence et la colonne positive de la décharge sous tension continue; en particulier, la différence de potentiel nécessaire pour entretenir la décharge est une fonction linéaire de la distance entre les électrodes ; le champ oscillant $E = E_0 \sin \omega t$ parallèle à l'axe garde donc une amplitude constante le long de la colonne uniforme ; ce champ moyen est indépendant de l'intensité du courant dans de larges limites et de la fréquence de l'oscillation. De ces propriétés, Townsend a déduit que les électrons se comportent dans un champ alternatif comme ils le feraient dans un champ constant ayant pour intensité la valeur moyenne du champ de haute fréquence $2E_0/\pi$ relative à une demi-période. De plus l'indépendance du champ et du courant conduit à admettre que les recombinaisons entre ions positifs et électrons sont rares et que les pertes d'électrons ont lieu principalement par diffusion vers la paroi du tube.

L'emploi d'oscillations correspondant à des longueurs d'onde de quelques mètres a permis à C. Gutton (4) et à Wood (5) d'obtenir des décharges à des pressions extrêmement faibles, dans des conditions où les résultats de Townsend ne sont plus applicables ; par exemple, la notion de mobilité des électrons et des ions qui intervient dans les calculs de Townsend n'est plus valable à ces pressions très basses.

En dehors de recherches sur quelques aspects particuliers du problème, la plupart des auteurs se sont contentés de faire des mesures du potentiel explosif ou du potentiel d'entretien à intensité de courant constante en fonction de la pression du gaz et de la fréquence de l'excitation. De telles mesures ont été faites par Hulburt (6), C. Gutton (4),

Kirchner (7), Hiedemann (8), Brasefield (9), Rohde (10). De façon générale, les courbes de variation du potentiel à fréquence constante ont l'allure connue de la courbe de Paschen ; mais une comparaison plus poussée est difficile, car les conditions expérimentales et les valeurs numériques sont différentes dans ces diverses mesures. Aussi je n'essaierai pas de résumer ici ces mémoires, me réservant d'en rappeler certains résultats au cours de mon exposé.

Pour découvrir l'allure générale des phénomènes, il était indispensable d'étendre le champ des investigations. Les premiers réseaux de courbes se rapportant à des variations de pression importantes, aussi bien qu'à des fréquences très diverses, ont été publiés par C. et H. Gutton (11, 12), à la suite d'expériences sur des décharges dans des tubes munis d'électrodes extérieures planes collées sur les extrémités du tube. Pour la première fois, ils mettent en évidence des variations brusques du potentiel explosif de l'hydrogène qui se produisent, pour une fréquence donnée, à une pression bien déterminée. Aux pressions faibles, la présence de vapeur de mercure modifie les phénomènes par rapport à ce qu'ils sont dans l'hydrogène pur, ainsi qu'il résulte des mesures comparatives de R. Zouckermann (13) et de mes expériences ; mais aux pressions plus élevées, elle ne change guère la valeur du potentiel explosif ; même si les valeurs numériques sont un peu altérées, l'allure générale des résultats demeure exacte. Ces réseaux de courbes tracés pour des tubes de longueurs variées montrent également l'influence de la longueur du tube : aux différentes fréquences, on note un déplacement des courbes vers les pressions plus faibles à mesure que la longueur du tube augmente.

Les variations brusques du potentiel explosif sont difficiles à interpréter. H. Gutton (12) a tenté de les expliquer par un phénomène de résonance électronique ; d'autres expériences l'avaient conduit à admettre, conformément à la théorie des diélectriques de Lorentz, l'existence d'une période propre des électrons d'un gaz ionisé, sous l'action de forces analogues à des forces élastiques résultant des actions électriques mutuelles des ions et des électrons. Il a paru préférable dans la suite d'attribuer les phénomènes observés aux périodes propres du volume total de gaz ionisé. De toute façon, l'existence de périodes propres du gaz ionisé ou des électrons, étudiée théoriquement par Tonks et Langmuir (14), amenait à concevoir la possibilité d'un phénomène de résonance lorsque la période des oscillations imposées coïncidait avec la période propre du gaz ; l'inversion de phase du mouvement des particules électrisées par rapport au champ excitateur lors du passage par la résonance changeait la distribution des charges spatiales, modifiait la constante diélectrique du gaz ionisé et pouvait expliquer les brusques variations du potentiel explosif.

Ce genre d'interprétation a été contesté par Gill et Donaldson (15) qui ont produit des caractéristiques (potentiel explosif-pression) pré-

sentant deux minima lorsque la décharge est excitée dans un tube dans le sens perpendiculaire à l'axe du tube ; le minimum à la pression la plus élevée est d'ailleurs précédé d'une variation brusque du potentiel. Gill et Donaldson qui adoptent les théories de Townsend, ont proposé une explication basée sur le fait qu'un plus grand nombre d'électrons frappent la paroi du tube lorsqu'ils se déplacent suivant un diamètre au lieu de se mouvoir dans la direction de l'axe du tube ; dans des conditions déterminées de pression et de fréquence, les pertes en électrons à la paroi deviennent si importantes dans la décharge transversale que la formation de nouveaux électrons en nombre suffisant pour compenser les pertes exige un accroissement rapide des phénomènes d'ionisation, accroissement lié à la variation de la différence de potentiel nécessaire pour exciter la décharge. Je reviendrai sur cette interprétation dans la seconde partie de mon travail.

Un article plus récent de J. Thomson (16) contient un réseau de courbes analogue à celui publié par Gill et Donaldson, mais moins étendu. Enfin Zouckermann (13) a fait des mesures du potentiel explosif de l'hydrogène sans observer de variation brusque du potentiel ; cette question sera également reprise dans la suite.

J'avais eu l'occasion d'entreprendre en 1930, à l'Institut de Physique de la Faculté des Sciences de Nancy, des mesures sur la décharge en haute fréquence. Des irrégularités dans l'aspect lumineux du tube, régions plus sombres et zones plus brillantes, ont attiré mon attention ; j'ai constaté qu'elles étaient provoquées par des variations de la distance entre l'oscillateur et le résonateur relié au tube à décharge qui était ainsi excité plus ou moins fortement, et qu'elles se reproduisaient fidèlement lorsqu'on remettait le tube dans certaines positions. Une étude plus serrée m'a permis de découvrir que ces aspects lumineux traduisaient l'existence de systèmes d'ondes stationnaires dans le gaz ionisé ; elle fera l'objet de la première partie de ce mémoire.

Une conséquence logique de l'établissement de tels systèmes d'ondes stationnaires est l'existence de fréquences propres pour la colonne de gaz ionisé, ce qui me ramenait à envisager des effets de résonance, avec des répercussions certaines sur les conditions d'entretien ou d'excitation des décharges. J'ai donc repris des mesures du potentiel explosif ; les résultats obtenus seront exposés dans la seconde partie de ce mémoire ; ils établissent un lien entre des mesures qui paraissaient jusqu'à présent discordantes et font ressortir l'importance de certains facteurs qui étaient souvent négligés ; je souhaite vivement qu'ils aident un peu à la compréhension de phénomènes encore très obscurs.

Le travail commencé à Nancy a été poursuivi de 1932 à 1936 au Laboratoire National de Radioélectricité à Paris, puis continué à l'École Normale Supérieure de Sèvres.

PREMIÈRE PARTIE

PHÉNOMÈNES DE PROPAGATION DANS LES GAZ IONISÉS PAR LES DÉCHARGES DE HAUTE FRÉQUENCE

CHAPITRE PREMIER

Décharge dans un tube sans électrodes.

Dispositif expérimental. — La décharge est excitée dans un tube de verre fermé à ses deux extrémités et muni d'une tubulure latérale qui le relie à la canalisation de vide. Ce tube est vidé au moyen d'une pompe à diffusion à vapeur de mercure précédée d'une pompe à vide préliminaire ; un tube d'anhydride phosphorique assure la dessiccation du gaz utilisé.

L'appareil peut être rempli d'air ou d'un autre gaz ; un osmorégulateur de Villard permet l'introduction d'hydrogène ; un petit ballon fixé sur la canalisation contient du permanganate de potassium qui, légèrement chauffé, fournit un dégagement d'oxygène. La pression du gaz introduit peut être mesurée à l'aide d'une jauge Dunoyer à quatre sensibilités. Un piège à air liquide intercalé au voisinage immédiat du tube à décharges arrête la vapeur de mercure provenant de la jauge.

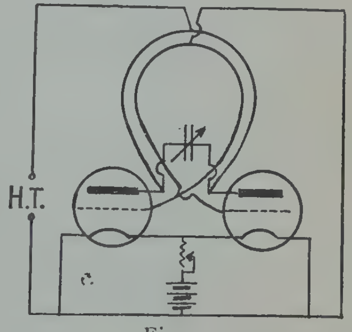


Fig. 1.

L'excitation de la décharge est réalisée par un oscillateur à deux lampes triodes du modèle Métal E 4 montées de façon symétrique, selon le schéma de la figure 1. Les fréquences utilisées dans ce premier groupe d'expériences correspondent à des longueurs d'onde inférieures à 10 m. ; elles sont mesurées à l'aide d'un système de fils de Lecher. La tension de plaque est de 1 200 volts environ ; différentes intensités d'excitation sont obtenues en modifiant le chauffage des triodes. En approchant une des extrémités du tube à décharges de l'une des triodes de l'oscillateur, le gaz suffisamment raréfié s'illumine.

Description de la décharge. — 1) *Aspect de la décharge dans l'hydrogène* (17). — Un tube de 50 cm. de longueur et de 1,8 cm. de diamètre intérieur, rempli d'hydrogène sous une pression de quelques millièmes de millimètre de mercure, est excité dans ces conditions par un oscillateur de longueur d'onde 3,40 m. Pour un faible chauffage des triodes, le gaz s'illumine dans la partie du tube voisine de l'oscillateur : si l'on augmente alors lentement l'amplitude des oscillations, on voit la luminosité s'étendre le long du tube et sa brillance diminue progressivement à partir de l'extrémité excitée ; mais dès que la lueur atteint l'extrémité éloignée de l'oscillateur, il suffit d'un très faible accroissement d'amplitude pour que la décharge se divise en une suite de fuseaux brillants séparés par des régions sombres. Ces fuseaux sont à peu près de longueurs égales et leur aspect suggère celui d'un système d'ondes stationnaires. Si les filaments des triodes sont plus chauffés, le système obtenu fait place à un système de fuseaux plus longs, d'autant plus longs que la décharge est plus intense ; le passage d'une longueur à une autre se produit d'une façon discontinue pour un très faible changement du chauffage. J'ai ainsi obtenu des fuseaux dont les longueurs étaient comprises entre 5 cm. et 15 cm. L'approche de la main suffit parfois à modifier la distribution des fuseaux. Lorsque la pression du gaz varie, on voit apparaître les fuseaux pour des pressions de quelques centièmes de millimètre de mercure, mais ils ne deviennent très nets qu'à des pressions plus faibles. Pour des longueurs d'onde 2,87 m., 6,71 m., 9,45 m., on retrouve le même aspect ; mais il devient cependant d'autant plus difficile d'obtenir des fuseaux courts que la fréquence est plus petite (voir § 6). Deux tubes dont les longueurs étaient respectivement de 31 cm. et 74 cm. et les diamètres correspondants de 2,2 cm. et 1,3 cm., donnaient des aspects analogues de la décharge [1]. Dans le tube de 74 cm., on pouvait déplacer à l'aide d'un aimant une petite tige de fer portant une rondelle de mica qui limitait à volonté la longueur de la colonne lumineuse. Dans d'autres essais, le mica était remplacé par un disque d'aluminium ou de cuivre, ce qui ne modifie pas la décharge.

Cette forme remarquable de la décharge en haute fréquence rappelle l'aspect classique d'une corde vibrante dans les expériences de Melde ; la corde excitée sur une fréquence constante se divise en fuseaux plus ou moins longs suivant la valeur de la tension appliquée. C'est l'hypothèse de l'existence d'un système analogue d'ondes stationnaires dans le tube qui m'a amenée à rechercher l'action possible de cette décharge sur un résonateur de Hertz.

[1] Depuis ces premières expériences, j'ai essayé des tubes de dimensions très variées qui ont toujours donné les mêmes résultats.

2) *Action sur un résonateur de Hertz.* — Le résonateur est constitué par un cadre en fil de cuivre, coupé par un très petit condensateur variable C; une petite lampe à incandescence *l* est intercalée sur le cadre à l'opposé du condensateur. Le résonateur est accordé sur la fréquence de l'oscillateur. Lorsqu'on le déplace le long du tube, à une distance convenable pour ne pas perturber la décharge, on observe exactement les mêmes effets que le long d'un fil métallique qui serait le siège d'ondes stationnaires de courant dont l'internœud serait de longueur égale à celle des fuseaux lumineux. En effet, si le plan du résonateur est normal au tube (fig. 2*a*), la lampe du résonateur s'allume au maximum lorsque ce plan coïncide avec un espace sombre; si, au contraire, le résonateur est dans un plan parallèle à l'axe du tube (fig. 2*b*), la lampe s'allume lorsque le plan de symétrie du résonateur passe par le milieu du fuseau; les ventres de courant correspondent donc au milieu des fuseaux, les nœuds aux espaces sombres qui les séparent.

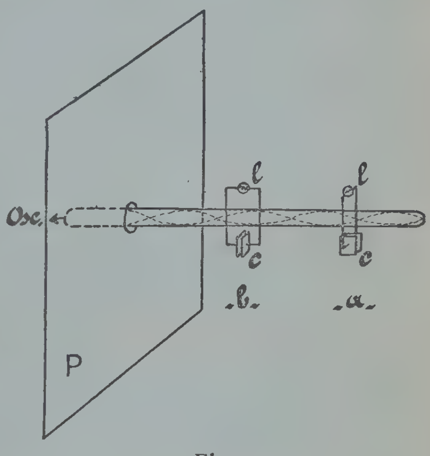


Fig. 2.

Afin de n'être pas gêné par l'action directe de l'oscillateur sur le résonateur, il est bon de faire passer le tube à travers un trou percé dans une large plaque métallique P servant d'écran et d'observer le système d'ondes stationnaires le long de la partie du tube qui dépasse du côté opposé à l'oscillateur. On vérifie aisément l'efficacité de l'écran; pour cela, on règle le chauffage des triodes pour que le tube s'illumine facilement; on écarte l'oscillateur de manière à éteindre la décharge et on le place de façon que l'une des cornes des lampes soit à 1 ou 2 cm. de l'extrémité du tube; la lampe du résonateur déplacé de l'autre côté de l'écran ne s'allume pas; on rapproche alors l'oscillateur au contact du tube qui s'illumine; ce déplacement minine n'entraîne pas de changement notable dans l'action directe de l'oscillateur sur la partie du tube où l'on observe la décharge; les variations d'éclat de la lampe du résonateur proviennent bien de l'action des fuseaux de la décharge.

Cette expérience montre qu'il se produit une propagation par ondes le long du tube à partir de l'extrémité excitée et une réflexion à l'autre extrémité. Il faut imaginer que les particules électrisées du gaz ionisé

se mettent à osciller sous l'action du champ électrique intense au voisinage des cornes des lampes ; leurs déplacements entraînent des variations du nombre de particules par centimètre cube dans la région excitée et, par suite, une action sur les particules voisines qui se déplacent à leur tour ; la nature de cette action est difficile à élucider, ainsi que nous le verrons dans le chapitre III.

Mais en dehors de toute théorie du mécanisme de propagation, on voit que les mouvements des particules suivant l'axe du tube correspondent à une distribution du courant de convection dans le tube qui dépend de la répartition des vitesses oscillatoires et des charges spatiales. Aux très hautes fréquences, nous pouvons supposer les ions positifs immobiles et admettre que seuls les électrons obéissent au champ alternatif. Dans un système d'ondes stationnaires planes, les ventres de vitesse des particules coïncident avec les nœuds de la condensation et réciproquement. Si l'élongation ξ des particules reste toujours faible et la dérivée $\partial\xi/\partial x$ petite par rapport à l'unité, les variations de la densité électronique sont elles-mêmes petites et, en première approximation, le courant de convection en un point est en phase avec la vitesse oscillatoire en ce point. Les ventres de déplacement et de vitesse correspondent donc aux ventres de courant ; ce sont également les régions où l'énergie cinétique des particules est la plus grande et les effets lumineux les plus intenses.

Il convient de signaler ici que des observations un peu antérieures de Wood (5) se rapportent certainement à des phénomènes du genre de ceux que je décris ici ; dans un de ses mémoires Wood remarque en effet que l'aspect de la décharge aux très basses pressions et sur des longueurs d'onde de quelques mètres rappelle celui d'ondes stationnaires ; mais il se borne à une comparaison des formes et pense que l'explication du phénomène doit être cherchée dans les théories de Langmuir sur les oscillations des gaz ionisés.

3) *Vitesses de propagation.* — Le résonateur étant accordé sur la fréquence de l'oscillateur, la fréquence du phénomène vibratoire dans le tube est égale à la fréquence ν de l'excitation. La mesure de la longueur des fuseaux lumineux donne la valeur de la longueur d'onde λ_g dans la décharge. Les valeurs des vitesses de propagation v s'en déduisent immédiatement par la formule $v = \lambda_g \nu$; pour les diverses longueurs de fuseaux observées, les vitesses de propagation sont comprises entre 2,5 et 9,5 centièmes de la vitesse de la lumière qui est également celle des ondes électromagnétiques le long des fils de Lecher ; elles sont grandes par rapport aux vitesses du son dans les différents gaz et nous verrons qu'il faut les attribuer à la propagation des oscillations de particules de faible masse, c'est-à-dire d'électrons.

4) *Deux genres de réflexion* (18). — Lorsque la réflexion de l'onde se produit sur une paroi rigide : verre, mica, aluminium, cuivre, il existe toujours contre la paroi un espace sombre correspondant à un

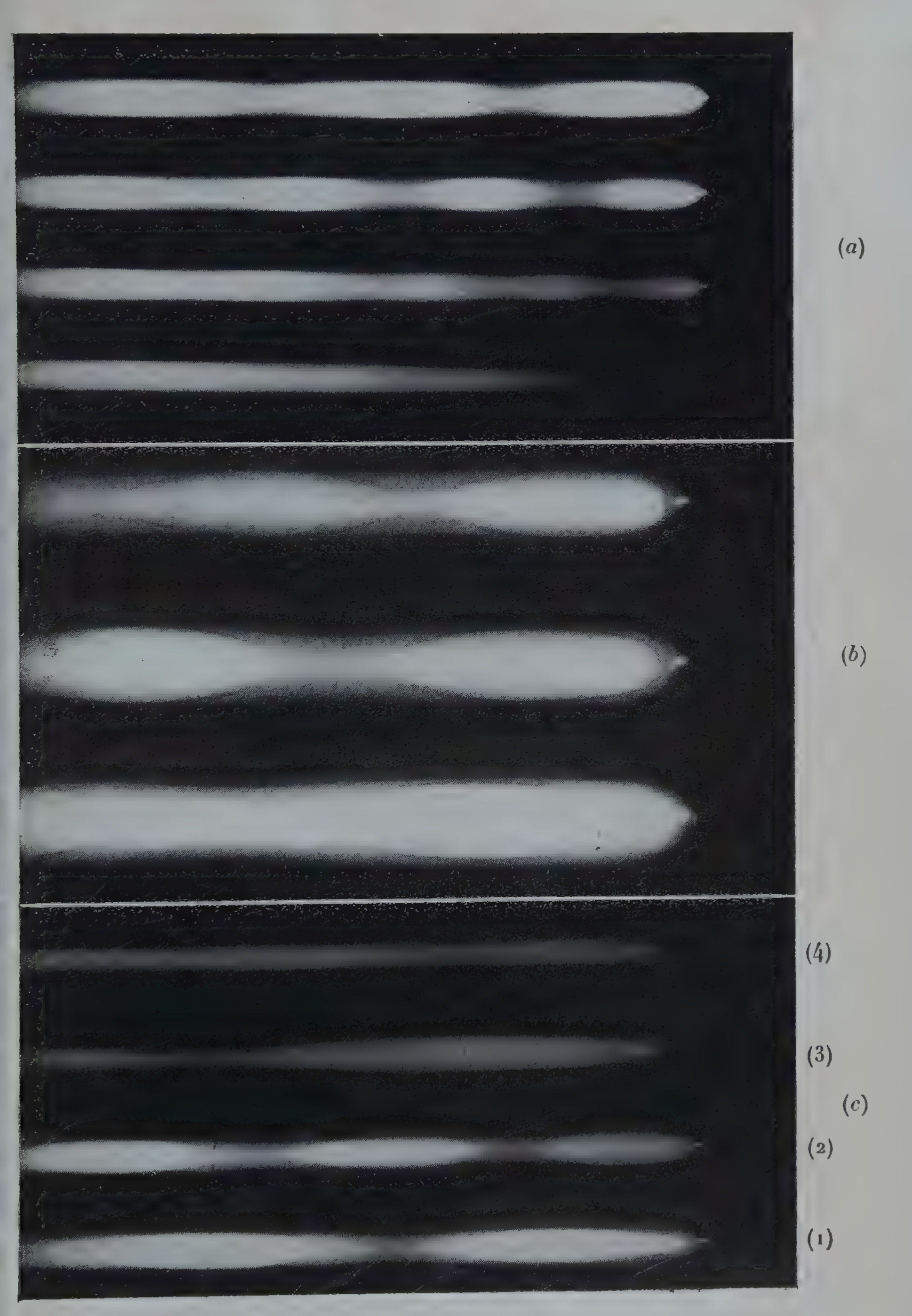


Fig. 3.

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

nœud de courant. Mais lorsque le tube est ouvert à l'extrémité dans un ballon de grande capacité, on constate qu'une réflexion se produit dans la région de raccord du tube et du ballon ; le dernier fuseau lumineux est tronqué vers le milieu de manière à présenter une région brillante, donc un ventre de courant, à l'extrémité de la partie cylindrique du tube. On retrouve comme en acoustique les réflexions avec ou sans changement de signe, et ces expériences s'accordent bien avec l'idée de la propagation d'un mouvement oscillatoire des particules électrisées. En particulier, le fait que la nature isolante ou conductrice de la surface sur laquelle se produit la réflexion n'intervient pas élimine la possibilité de la réflexion d'une onde électromagnétique.

5) *Influence de la nature du gaz.* — Tous les gaz utilisés, air, hydrogène, oxygène, gaz carbonique, vapeur de mercure, ont donné des effets analogues, les décharges ne différant que par l'intensité de l'excitation nécessaire pour les produire.

Par exemple, dans les conditions de pression les plus favorables, la décharge est plus difficile à exciter dans l'hydrogène que dans la vapeur de mercure. Ainsi dans un tube de longueur 83 cm., de diamètre 1,6 cm., une excitation suffisante pour obtenir l'illumination complète du tube contenant de la vapeur de mercure, ne permet qu'une illumination partielle du tube renfermant de l'hydrogène. Avec le gaz carbonique, la décharge s'étend un peu plus loin que dans l'hydrogène, mais n'atteint pas l'extrémité du tube.

6) *Observations sur les plasmoïdes* (19). — Dans l'hydrogène, la décharge a une couleur rose et le passage des régions brillantes aux espaces sombres se fait graduellement. Mais, en l'absence d'air liquide autour du piège placé sur la canalisation de vide, l'hydrogène est mélangé de vapeur de mercure sous la pression de saturation à la température ordinaire, soit environ 1/1000 mm. de mercure ; la couleur est alors bleu clair et, au centre des internœuds du système d'ondes stationnaires, on observe souvent un noyau ovoïde, brillant, à contour défini ; le reste de l'espace occupé par l'internœud est beaucoup moins lumineux. Ces noyaux se retrouvent dans l'air, le gaz carbonique et les mélanges d'oxygène et d'hydrogène. Des formations analogues avaient déjà été observées par Wood (5) qui leur avait donné le nom de « plasmoïdes », dérivé des théories de Langmuir sur les plasmas. Wood indique que les phénomènes sont particulièrement brillants avec l'oxygène ; j'ai donc utilisé ce gaz et j'ai obtenu de façon constante les taches lumineuses qui, dans d'autres gaz, ne se produisaient qu'accidentellement. Lorsqu'un système d'ondes stationnaires est établi le long du tube, des plasmoïdes de couleur jaune verdâtre, de forme très régulière, apparaissent au centre de tous les internœuds, rendant ces derniers très nettement visibles.

La figure 3*a* [1] montre les régimes successifs obtenus avec une

[1] Voir fig. 3., planche h. t., face page 284.

onde de 3,20 m., dans un tube de longueur 60 cm., de diamètre extérieur 3,2 cm.; la portion du tube photographiée mesure environ 43 cm. Chaque plasmoïde est entouré sur sa surface par une couche mince plus sombre à la fois que le fuseau et que les régions du tube qui l'entourent; ces détails de structure apparaissent nettement sur les photographies à plus grande échelle de la figure 3*b* prises dans les mêmes conditions que les précédentes. Les régions où s'observent ces taches lumineuses correspondent aux ventres de courant, ce sont celles où l'amplitude et la vitesse des particules électrisées sont les plus grandes; l'existence de bords nets prouve que les phénomènes d'ionisation qui déterminent leur formation nécessitent une vitesse des particules supérieure à une valeur bien définie. Dans les expériences de Wood, les formes de plasmoïdes étaient variées et souvent irrégulières; l'établissement d'un système d'ondes stationnaires a l'avantage de créer dans le tube une répartition régulière de particules animées des vitesses convenables.

La figure 3 *c* montre les aspects obtenus dans le même tube avec des longueurs d'onde excitatrices plus grandes; les aspects 1 et 2 se rapportent à une onde de 6,90 m. : quand on diminuait l'excitation, il n'était pas possible d'avoir des fuseaux plus courts stables. Sur une onde de 12 m., les fuseaux possibles s'allongent encore, en même temps que la brillance de la décharge diminue (aspect 3); avec l'excitation la plus réduite, la formation des fuseaux par réflexion s'amorce seulement (aspect 4; durée de pose : 5 minutes, au lieu de 3 minutes pour les autres figures du cliché).

7) *Absorption des gaz. Effets de « clean-up »*. — La disparition du gaz utilisé sous l'action de la décharge a été souvent signalée; Mierdel en particulier l'a étudiée dans le cas de la décharge en anneau (20).

La disparition de l'hydrogène ou de l'air est rapide. Celle de l'oxygène pur était beaucoup plus lente; au contraire, Mierdel indique que, de tous les gaz étudiés, c'est l'oxygène qui donne les effets de « clean-up » les plus marqués, la baisse de pression étant attribuée à une condensation de l'oxygène en ozone. La différence d'intensité des décharges explique peut-être la différence des effets obtenus.

La présence de vapeur de mercure venant de la jauge donne lieu à des phénomènes intéressants. Si l'on vide progressivement un tube contenant de l'air, la colonne, rose avec fuseaux pour une pression de quelques centièmes de millimètre, subsiste dans la vapeur de mercure à pression plus basse et présente des fuseaux bleu clair bien marqués. Mais si le tube contient de l'oxygène, le passage de la décharge élimine peu à peu la vapeur de mercure, avec disparition simultanée d'oxygène; en faisant rentrer une quantité suffisante d'oxygène, on finit par obtenir les beaux plasmoïdes de ce gaz; ensuite, lorsqu'on vide le tube, la décharge ne persiste plus dans la vapeur de mercure, ainsi que cela se

produisait avec l'air. A ce moment, le tube chauffé s'illumine de nouveau, mais en bleu, et la colonne présente des fuseaux à noyaux nets qui montrent au spectroscope les raies du mercure; le chauffage du tube libère donc de la vapeur de mercure. L'effet d'élimination du mercure se maintient un certain temps, car dans un tube traité par l'oxygène et vidé, si l'on fait rentrer de l'air, la décharge s'éteint aux basses pressions, bien que le tube soit resté en communication avec la jauge.

8) *Fluorescence du tube à décharge.* — Je signale ici quelques cas de fluorescence rencontrés au cours de mes expériences (19). La fluorescence bleue de la paroi des tubes contenant de l'hydrogène ou de l'air s'est souvent manifestée, brillante si la décharge était assez intense. La fluorescence rouge s'est montrée au contact de l'oxygène ou de l'air, surtout si le tube avait été chauffé; elle se produit quand la pression du gaz est de quelques millièmes de millimètre et l'excitation peu intense; lorsqu'on approche un aimant du tube, elle se concentre dans la région vers laquelle la décharge est déviée et devient beaucoup plus brillante, ainsi que l'avait déjà remarqué Wood. Si le tube est excité plus fortement ou si la pression s'élève, elle disparaît; je ne l'ai jamais vue dans l'hydrogène et elle réapparaissait difficilement lorsqu'on remettait de l'oxygène dans un tube ayant contenu de l'hydrogène.

L'origine de cette fluorescence est encore mal définie. Lilienfeld (21) l'attribuait en partie à un bombardement de la paroi par des rayons cathodiques lents, idée reprise par Wood; la présence d'oxygène qui a paru nécessaire à plusieurs auteurs, en particulier à Goldstein (22), ne lui semblait pas indispensable; Konen l'avait observée dans un tube donnant le spectre de l'hélium pur (23). Plus récemment, Zouckermann (13) l'a aussi observée dans des conditions très diverses, avec l'argon, l'azote, l'hydrogène et le néon.

CHAPITRE II

Phénomènes de propagation.

Mesure de l'action de la décharge sur un résonateur de Hertz. — Une étude plus précise de la répartition des internœuds dans la décharge peut être faite en modifiant le résonateur de façon convenable. Il importe d'abord de réduire les dimensions de la self et du condensateur afin de localiser le résonateur en face d'une région aussi limitée que possible de la décharge; en outre, un tel résonateur de petite surface prendra peu d'énergie à la décharge et, même placé assez près du tube, ne causera pas de perturbation notable dans le système d'ondes stationnaires; mais il faut alors substituer à la lampe à incandescence un

indicateur plus sensible, par exemple un couple thermo-électrique qui donnera en outre des indications quantitatives.

A cet effet, j'ai construit un petit résonateur (fig. 4). Deux morceaux de fil de cuivre F de 5 cm. environ ont chacun une extrémité soudée à une plaque de laiton P de 2 cm. de côté et l'autre reliée à l'un des fils d'un couple S enfermé dans une ampoule vidée ; les deux plaques de laiton constituent les armatures d'un petit condensateur dont on augmente la capacité jusqu'à la valeur voulue par l'interposition de feuilles de mica M; on achève l'accord avec l'oscillateur en réglant la distance des plaques. Pour faciliter ce réglage, les deux plaques sont fixées sur des pièces d'ébonite E, elles-mêmes vissées sur les branches d'une pince en bois épais B; une vis V permet de faire varier légèrement l'écartement des deux branches (fig. 5). Il n'est d'ailleurs pas nécessaire de réaliser exactement l'accord.

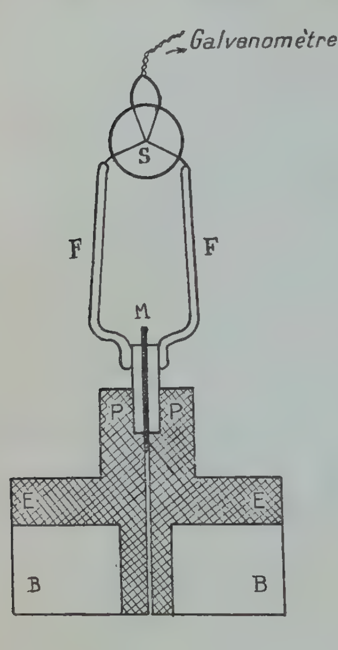


Fig. 4.

La soudure thermoélectrique est reliée d'autre part à un galvanomètre sensible de Zernicke en série avec une résistance convenable ; on mesure les déviations de l'équipage mobile par la méthode optique. Ces mesures sont très régulières si l'on prend quelques précautions ; la soudure est protégée contre les causes d'échauffement extérieures par du coton; il faut éviter que les fils reliant la soudure au galvanomètre passent de façon irrégulière au voisinage de la décharge qui pourrait y induire des oscillations qui échaufferaient directement la soudure ou

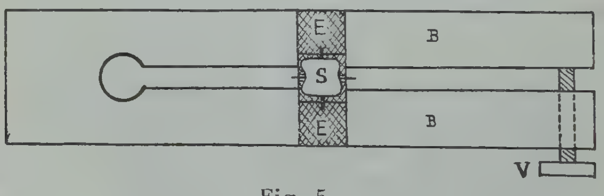


Fig. 5.

que le circuit du galvanomètre détecterait; aussi une planchette est fixée au support du résonateur, elle maintient les fils partant de la soudure et les conduit jusqu'à une hauteur d'environ 40 cm. au-dessus du tube. Enfin le support du résonateur est guidé par une glissière fixe parallèle à l'axe du tube; le plan du résonateur est aussi parallèle à cet axe (fig. 2*b*) et il est ainsi maintenu à une distance constante de la décharge; son orientation est telle que les déviations du galvanomètre sont maxima lorsque le résonateur se trouve en face des milieux des fuseaux. Comme dans les premières expériences, le résonateur est encore protégé de l'action directe de l'oscillateur par un écran métallique à travers lequel passe le tube à décharges.

Avant d'effectuer une série de mesures, l'oscillateur est réglé de manière à obtenir une décharge bien stable; en particulier, si l'on veut observer un système de fuseaux, il est prudent de s'assurer qu'on est assez loin de la limite de stabilité de ce système et que le déplacement du résonateur ne suffira pas à provoquer le passage à un autre régime; on veille alors au maintien des conditions de fonctionnement de l'oscillateur : tension de plaque, chauffage des filaments, pendant toute la durée de l'expérience et on note les déviations du galvanomètre en fonction de la position du milieu du résonateur.

Courbes obtenues à l'aide du résonateur. — Les mesures ont porté sur un tube de longueur 122 cm., de diamètre extérieur 2,7 cm., avec le résonateur placé à 5 cm. de l'axe du tube; à distance plus faible, même avec un résonateur aussi réduit, il était impossible de ne pas troubler les régimes de décharge correspondant à des fuseaux courts. Les gaz utilisés sont l'air mélangé de vapeur de mercure et l'hydrogène; avant de tracer une courbe le tube est lavé à plusieurs reprises par rentrée de gaz, passage de la décharge et pompage. La longueur d'onde est voisine de 6 m.

1) *Excitation faible à une extrémité du tube.* — Dans ce cas, la décharge ne s'étend pas dans tout le tube. Les courbes obtenues (fig. 6) montrent bien l'amortissement des oscillations des particules électrisées à mesure qu'on s'écarte de l'oscillateur; l'ionisation diminue progressivement et on atteint une région où l'illumination du gaz ne se produit plus; le point où s'arrête la décharge visible est marqué sur les courbes par une flèche. Toutefois la décroissance de l'action sur le résonateur n'est pas régulière, les courbes présentent des sinuosités qui semblent indiquer qu'une réflexion partielle se produit déjà à l'extrémité de la colonne lumineuse; de plus, dans la partie proche de l'oscillateur, l'action directe de celui-ci persiste en dépit de l'écran de protection.

2) *Systèmes d'ondes stationnaires correspondant à des excitations d'intensité croissante.* — Lorsque l'excitation est suffisante pour qu'une réflexion se produise sur l'extrémité du tube, les déviations du galvanomètre suivent fidèlement les aspects lumineux de la décharge

et les maxima de déviation sont d'autant plus grands que les fuseaux sont plus longs et l'ionisation plus intense. Les courbes de la figure 7 se rapportent à une décharge dans l'air à la pression de 0,0011 mm.,

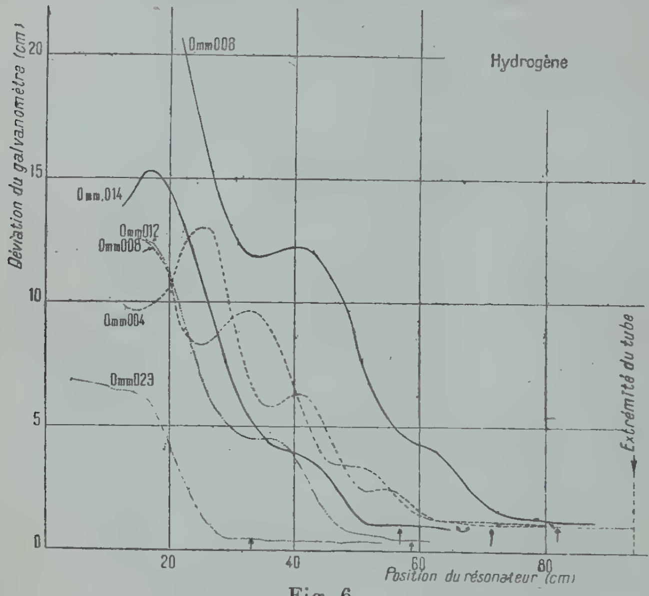


Fig. 6.

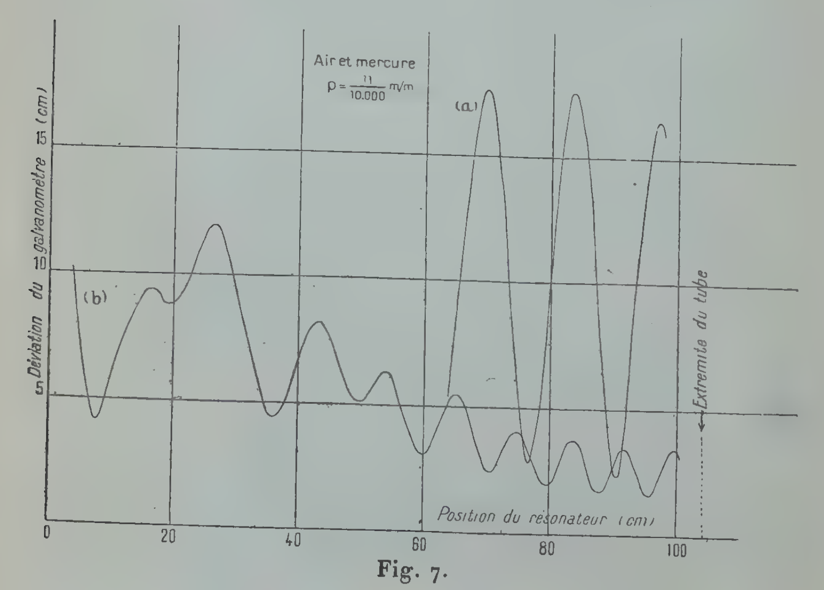


Fig. 7.

mêlé à la vapeur de mercure provenant de la jauge. La décharge s'est maintenue parfaitement constante pendant toute la durée des mesures qui ont permis le tracé de la courbe (b); l'excitation était relativement peu intense; la décharge présentait vers l'extrémité du tube quatre

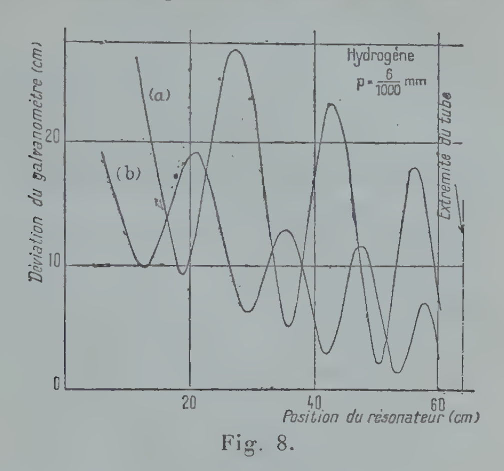


Fig. 8.

petits fuseaux nets et, ensuite, des fuseaux plus allongés et plus diffus. La courbe, très régulière dans la région des fuseaux nets, présente des irrégularités lorsqu'on se rapproche de l'oscillateur; il est possible

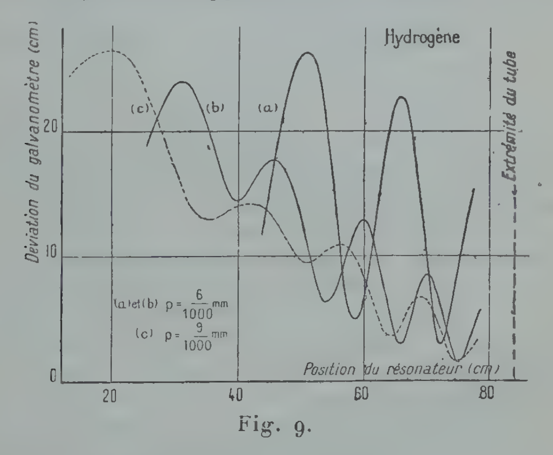


Fig. 9.

qu'une nouvelle réflexion partielle se produise au niveau de l'écran de protection. Avec une excitation plus intense, les fuseaux plus longs donnent la courbe (a).

Les courbes portées sur les figures 8 et 9 montrent l'exploration de la

décharge dans l'hydrogène sous une pression de 0,006 mm. ; l'excitation est encore plus intense pour les courbes (*a*) que pour les courbes (*b*). Les maxima et les minima sont bien marqués dans les deux cas, mais les déviations correspondantes croissent de façon notable à mesure qu'on s'éloigne de l'extrémité de la décharge ; cet effet était beaucoup moins marqué dans l'air.

La mesure des distances entre deux minima consécutifs permet une détermination précise de la longueur des internœuds et par suite de la valeur des vitesses de propagation. Toutefois, il faut remarquer que les internœuds ne sont pas rigoureusement égaux ; ils augmentent de longueur en se rapprochant de l'oscillateur ; nous verrons que ces variations sont causées par l'amortissement du phénomène vibratoire et par les variations qui en résultent pour la vitesse de propagation.

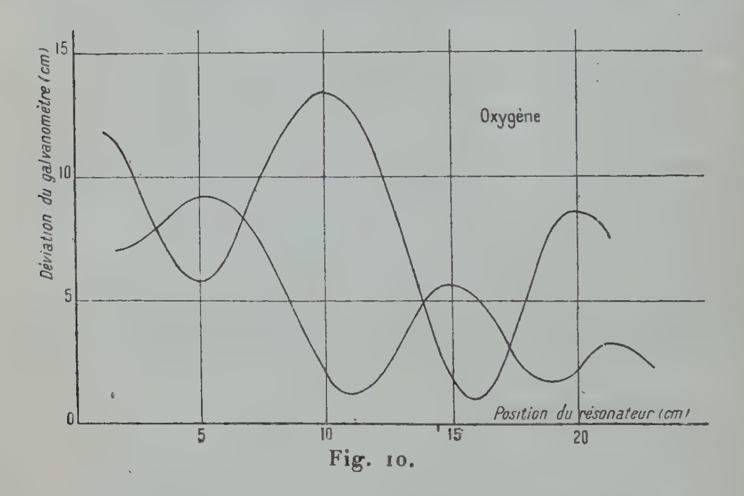


Fig. 10.

Des essais sur un autre tube contenant de l'oxygène ont montré que la présence de plasmoïdes nets n'introduit aucune modification dans l'allure des courbes (fig. 10). Les résultats, très réguliers avec l'oxygène seul, deviennent tout à fait irréguliers avec l'oxygène mêlé à la vapeur de mercure, par suite de l'évolution continuelle de la colonne gazeuse.

3) *Influence de la pression du gaz.* — Les fuseaux ne sont bien visibles qu'aux pressions inférieures au centième de millimètre de mercure, pour lesquelles les chocs entre les électrons et les molécules sont rares. Mais, si la pression du gaz augmente, les chocs deviennent plus nombreux et, pour une même intensité d'excitation, l'amortissement des vibrations des particules est plus grand ; les ondes stationnaires diminuent de netteté, ou bien la décharge s'étend moins loin dans le tube. Le premier effet apparaît sur les courbes (*b*) et (*c*) de la figure 9 qui sont relatives à la même intensité d'excitation, mais la pression de l'hy-

drogène est montée de 0,006 mm. à 0,009 mm. en passant d'une courbe à l'autre. Le second effet, qui concerne le cas où la décharge n'atteint pas l'extrémité du tube, est mis en évidence par les courbes de la figure 6. A excitation égale, la décharge s'étend plus loin à la pression de 0,012 mm. qu'à la pression de 0,023 mm. et les déviations du galvanomètre pour un point donné du tube sont plus grandes (courbes en traits pointillés). Avec une excitation un peu différente, l'effet est analogue lorsque la pression diminue de 0,014 mm. à 0,008 mm. (courbes en traits pleins). On ne peut cependant, pour améliorer la propagation, diminuer la pression au-dessous d'une certaine valeur ; la pression optimum était voisine de 0,006 mm. pour l'hydrogène dans le tube utilisé ; une légère diminution de l'excitation ayant donné une nouvelle courbe sous la pression de 0,008 mm. on a maintenu cette excitation constante et on a ramené la pression à 0,004 mm. ; la décharge était alors décelée par une faible lueur jusqu'au bout du tube, ce qui indique une ionisation un peu plus facile, mais elle ne devenait brillante qu'à 27 cm. environ de l'extrémité, à peu près au même endroit que la décharge sous 0,008 mm. de pression (courbes en tirets).

Amortissement de la décharge. — Des courbes obtenues on peut essayer de déduire des renseignements sur l'amortissement des oscillations propagées. Supposons, en effet, pour un régime déterminé de la décharge, que la vitesse de propagation soit constante tout le long du tube, indépendante de l'amortissement. Si la vibration incidente à l'extrémité où se produit la réflexion est représentée par

$$y = a \cos \omega t,$$

la vibration résultant de la superposition de l'onde incidente et de l'onde réfléchie en un point situé à une distance x de cette extrémité est :

$$\mathrm{Y} = \mathrm{A} \cos (\omega t + \varphi).$$

Si λ_g est la longueur d'onde dans la décharge sans amortissement et si l'on pose $\alpha = 2\pi/\lambda_g$, un calcul facile donne :

$$\mathrm{A}^2 = 2a^2 (\operatorname{ch} 2\delta x - \cos 2\alpha x),$$

δ étant le coefficient d'amortissement.

Les maxima et les minima de l'amplitude sont donnés par l'équation :

$$\delta \operatorname{sh} 2\delta x + \alpha \sin 2\alpha x = 0.$$

La résolution graphique de cette équation (fig. 11) montre que l'intervalle entre deux minima consécutifs diminue à mesure qu'on s'écarte de l'extrémité du tube où se produit la réflexion ; toutefois, tant que l'amortissement est faible, la longueur des premiers intervalles est peu différente de la demi-longueur d'onde λ_g ; en outre les maxima ne cor-

respondent pas au milieu des intervalles entre les minima, mais sont déplacés vers l'extrémité excitée. La figure 12 donne les variations de A^2 en fonction de x pour deux valeurs particulières de δ.

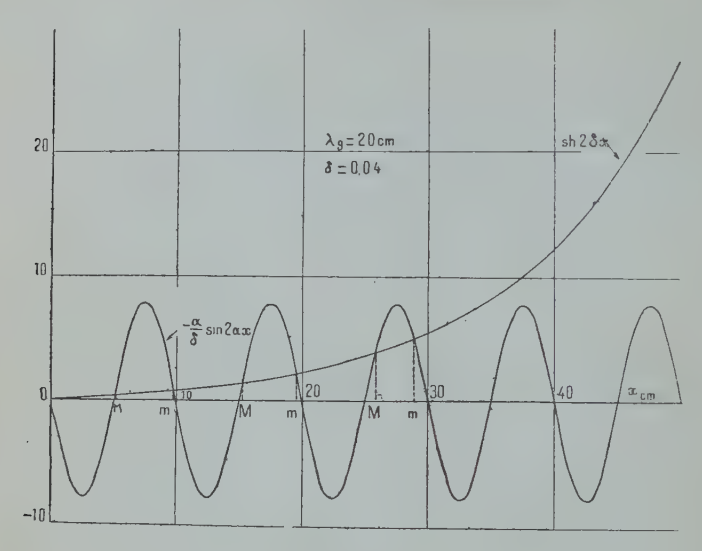


Fig. 11.

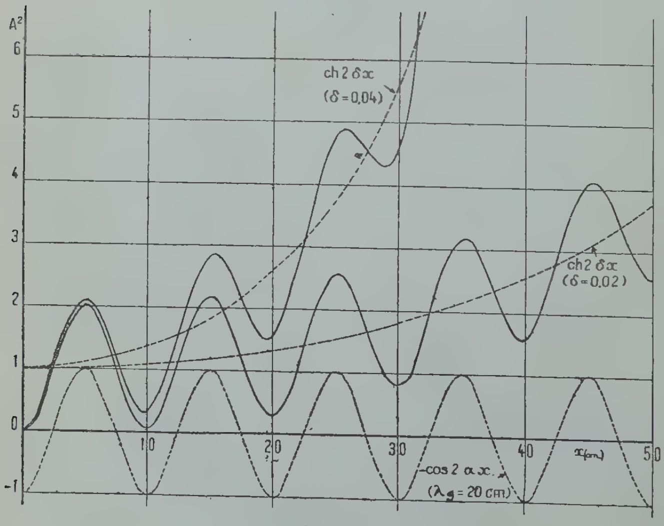


Fig. 12.

Si l'on examine à ce point de vue les courbes expérimentales, on voit que l'allure générale des courbes des figures 7, 8, 9, se rapproche beaucoup de celle des courbes de la figure 12. On constate effectivement que les fuseaux ne sont pas symétriques par rapport à leur milieu et les maxima sont bien décalés dans le sens convenable. La figure 13 montre dans une décharge intense un cas très net de dissymétrie sur des fuseaux de 20 cm. de longueur. La dissymétrie des fuseaux a de l'importance pour le choix du résonateur ; si celui-ci est assez large,

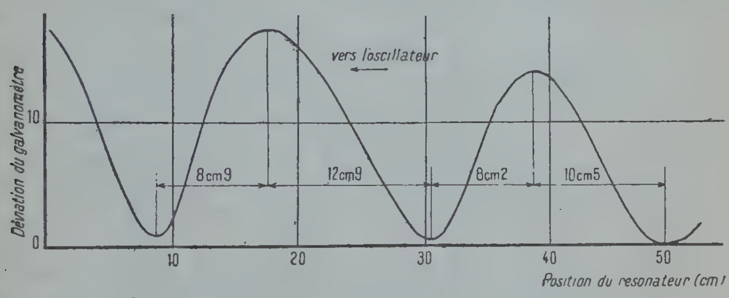


Fig. 13.

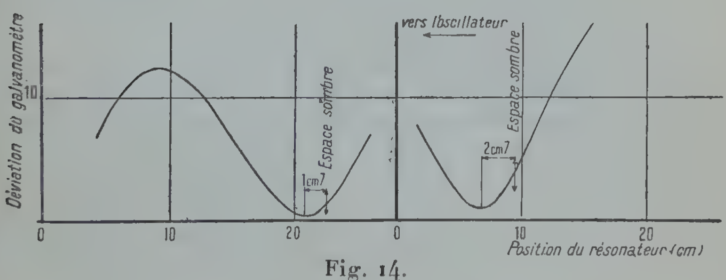


Fig. 14.

les positions des maxima et des minima sont décalées ; en particulier, ce n'est pas en face d'un espace sombre que l'action de la décharge est le plus faible, on obtient la plus petite déviation du galvanomètre en déplaçant le résonateur vers l'extrémité excitée. On voit sur la figure 14 des exemples de tels décalages qui peuvent atteindre 2 ou 3 cm. avec un résonateur dont la self avait une largeur de 8 cm. Avec un résonateur de petites dimensions, tel que celui qui a été utilisé, le décalage n'est plus sensible, la concordance entre la déviation minimum du galvanomètre et la position du résonateur en face d'un espace sombre est pratiquement réalisée.

Mais, alors que la longueur des fuseaux devrait diminuer si la vitesse de propagation était constante, elle augmente lorsqu'on se rapproche

de l'oscillateur, ce qui correspond à une augmentation de la vitesse dans des régions du tube où l'ionisation est plus forte. L'étude des courbes fait ainsi apparaître la complexité du problème lorsque la décharge est excitée par des oscillations de haute fréquence. Tandis que le gaz d'un tuyau sonore par exemple existe en dehors de toute propagation de vibrations, dans le cas de la décharge, ce sont les oscillations des particules électrisées dans le champ alternatif excitateur qui provoquent et entretiennent l'ionisation du gaz, qui font donc apparaître le milieu dans lequel se fera la propagation ; aux faibles pressions, les vitesses de diffusion sont grandes et assurent une répartition des centres chargés jusque dans des régions du tube où l'action directe de l'oscillateur est négligeable ; il est probable que le phénomène de propagation par ondes qui intervient dans le gaz ionisé renforce l'effet de la diffusion et permet à la décharge de s'étendre plus loin. Toutefois, les mouvements des particules diminuent d'amplitude à mesure qu'on s'écarte de la source excitatrice ; l'intensité de l'ionisation décroît, et la vitesse de propagation qui en dépend diminue, en même temps que le milieu se modifie.

Il semble que les conditions expérimentales seraient plus simples si l'ionisation réalisée était produite indépendamment des vibrations dont on étudie la propagation ; dans ce sens j'ai fait des essais de propagation de vibrations de fréquence élevée dans un milieu ionisé par des décharges de fréquence beaucoup plus basse.

Ionisation préalable sur onde longue. — Le tube est muni vers ses extrémités de deux électrodes extérieures cylindriques en papier d'étain. Ces électrodes sont reliées à une bobine couplée à un oscillateur ; on accorde le circuit sur l'oscillateur en choisissant convenablement la bobine ; l'ionisation est ainsi produite par la décharge entre ces électrodes ; on en règle l'intensité par des variations du chauffage des triodes de l'oscillateur. Un second oscillateur, de longueur d'onde beaucoup plus faible, excite directement les vibrations dont on veut étudier la propagation.

Il ne semble pas que l'ionisation préalable permette aux vibrations de se propager à plus grande distance. Un tube de 2 m. par exemple est excité sur une onde de 5 m et le gaz peut être ionisé par une onde de 1 250 m. ; on illumine le tube sur une certaine longueur avec l'oscillateur de fréquence élevée, puis on établit la décharge sur onde longue et on déplace le résonateur le long du tube pour déceler la propagation de l'onde courte ; on constate que celle-ci ne s'étend pas plus loin lorsque le gaz est ainsi ionisé que dans le cas où elle agit seule.

Il était difficile dans un tube aussi long d'avoir une excitation suffisante pour obtenir une bonne réflexion avec divers régimes d'ondes stationnaires. J'ai donc repris un tube plus court. En outre, aux pressions basses, il est plus facile d'illuminer le gaz en utilisant une fré-

quence plus élevée que celle correspondant à une longueur d'onde de 1 250 m. Les courbes de la figure 15 se rapportent aux conditions suivantes : l'ionisation variable est produite par une décharge sur une longueur d'onde de 110 m. ; un oscillateur de longueur d'onde 2,95 m. fournit l'excitation de fréquence élevée qu'on maintient constante. On explore le champ au voisinage du tube avec le résonateur. La courbe (*a*) est tracée pour une ionisation plus intense que la courbe (*b*) ; la colonne lumineuse est alors uniforme et les fuseaux, lorsqu'on établit l'ionisation de haute fréquence, sont à peine visibles ; tandis que, pour la

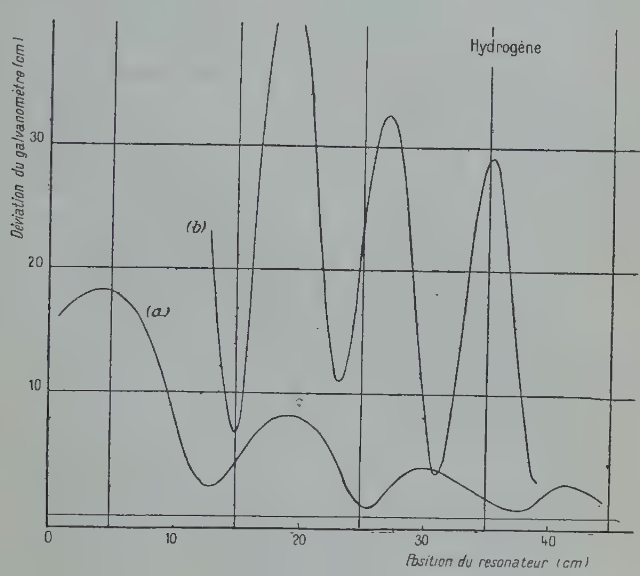


Fig. 15.

courbe (*b*) où l'ionisation est faible, ces fuseaux deviennent apparents, ce qui manifeste sans doute une ionisation supplémentaire par l'onde courte. On constate bien que la longueur de l'internœud augmente avec l'ionisation et que la vitesse de propagation est sensiblement constante pour une ionisation déterminée. Mais en même temps, la présence de l'onde longue amortit considérablement le résonateur, ainsi que le montre la différence d'amplitude des maxima des deux courbes.

Enfin, il est bon de remarquer qu'il convient de ne pas ioniser le gaz sur une onde trop courte, par suite de l'existence possible d'harmoniques de cette onde. Dans des essais avec une onde de 42 m, le résonateur, accordé sur une onde beaucoup plus courte (environ 2,50 m), accusait déjà des variations de la décharge lorsqu'on le déplaçait le long

du tube, sans excitation simultanée sur onde courte. Il faut attribuer cet effet aux harmoniques de l'onde 42 m. qui donnent lieu à l'effet cherché ; ces harmoniques, dans un circuit oscillant comportant un tube à décharge, peuvent être très intenses.

Ces différentes observations montrent que, si le problème paraît *a priori* plus simple, en pratique de nouvelles complications s'introduisent ; aussi je n'ai pas poursuivi ce genre de recherches.

Comparaison de phénomènes divers. — Il est intéressant de rapprocher de ces phénomènes de propagation d'autres phénomènes dans lesquels intervient aussi une propagation dans un gaz ionisé et de comparer les valeurs des vitesses observées. Les expériences que je vais rappeler brièvement peuvent se ranger en deux groupes :

a) Certains auteurs ont mesuré directement des vitesses de propagation. Ainsi Beams (24) a étudié, par une méthode de miroir tournant, la propagation de la luminosité d'une décharge dans un tube étroit, long de plusieurs mètres, contenant de l'air ou de l'hydrogène sous pression réduite. Le tube est en série avec un éclateur à étincelles et une batterie de condensateurs que l'on charge à travers un kénotron. Lorsqu'une étincelle éclate, l'électrode reliée à l'éclateur est portée brusquement à un haut potentiel, de l'ordre de 20 000 à 40 000 volts, et une décharge traverse le tube jusqu'à l'autre électrode maintenue au potentiel du sol. Dans un tube de diamètre 5 mm. rempli d'hydrogène à la pression de 0,2 mm. de mercure, sous 30 000 volts, la tête de la colonne lumineuse progresse, sur la plus grande partie du trajet, avec une vitesse de $4,9 . 10^9$ cm./sec.

Plus tard, des travaux de Snoddy et Beams et de leurs collaborateurs (25, 26, 27) ont porté sur la propagation des impulsions de potentiel produites par un montage analogue au précédent. La vitesse de propagation de l'onde de potentiel est mesurée à l'aide d'un oscillographe cathodique relié à deux électrodes qui entourent le tube en des points distants de plusieurs mètres. Pour l'onde directe provoquée par une tension positive de 127 kV, la pression variant de 0,08 à 5,4 mm. de mercure, la vitesse croît de $9 . 10^8$ cm./sec. à $43 . 10^8$ cm./sec. ; ces valeurs encadrent les valeurs mesurées dans mes expériences. En général, un accroissement de la pression, du diamètre du tube ou du potentiel produit une augmentation de la vitesse de propagation. Par la méthode de Beams, les auteurs ont aussi comparé cette vitesse à celle de la luminosité accompagnant l'onde de potentiel ; dans les mêmes conditions, les deux vitesses ne diffèrent pas de plus de 20 o/o.

D'autres expériences faites dans des conditions de pression très différentes conduisent à des résultats similaires, ainsi que Loeb l'a déjà souligné (67, p. 483). Au laboratoire, W. Holzer (28) a déterminé la vitesse de propagation de la tête d'une étincelle jaillissant à la pression atmosphérique ; dans un champ uniforme, la distance des électrodes

variant de 2 à 12 cm., la vitesse croît de $1,4.10^8$ à $6,6.10^8$ cm./sec. ; dans un champ non uniforme, entre une pointe servant d'anode et une cathode plane dont la distance varie de 10 à 40 cm., la vitesse augmente de $0,3.10^8$ à $6,6.10^8$ cm./sec. Allibone et Schonland ont observé (29) la décharge pilote peu lumineuse qui précède le passage de l'étincelle proprement dite ; entre une pointe portée à un potentiel négatif et un plan mis à la terre, ils ont mesuré une vitesse de 2.10^7 cm./sec. Goodlet (30) a indiqué comme valeur minimum possible de la vitesse d'un pilote partant de l'électrode négative $1,5.10^7$ cm./sec. Allibone et Meek (68) ont cependant observé des valeurs plus petites. Ces dernières valeurs, plus faibles que les précédentes, doivent probablement être rapprochées de celles des vitesses à l'allumage des décharges dont je parlerai dans la seconde partie de ce travail.

Je citerai encore les mesures de Schonland, Malan et Collens (31, 32) sur la vitesse de propagation des éclairs pendant les orages. Chaque éclair correspond à une série de coups qui comportent chacun deux décharges de sens opposés. La première décharge qui chemine d'un nuage au sol progresse par segments longs d'une dizaine de mètres ; un segment est parcouru avec une vitesse variant de 2.10^9 à 5.10^9 cm./sec. ; cette avance est suivie d'une pause à laquelle succède une nouvelle avance sur le segment suivant, de sorte que la vitesse moyenne de progression de l'ensemble est de l'ordre de $1,5.10^7$ cm./sec. ; puis la décharge de retour, beaucoup plus lumineuse que le « leader », part du sol et se meut en sens opposé sur la même trajectoire que lui, avec une vitesse qui peut atteindre quelques dixièmes de la vitesse de la lumière, la valeur la plus fréquente étant $3,5\ 10^9$ cm./sec. Dans les coups suivants, le leader progresse de façon continue avec une vitesse souvent voisine de 2.10^8 cm./sec. Ces vitesses sont par conséquent de même ordre que les vitesses mesurées dans les tubes à décharges, bien que les conditions de pression soient très différentes ; mais les conditions d'intensité du champ électrique le sont également.

b) D'autre part, de nombreux chercheurs étudiant les décharges excitées sous tension continue, en particulier l'arc au mercure, ont mis en évidence l'existence d'oscillations des particules électrisées. Dans certaines expériences, les oscillations semblent se propager dans le gaz ionisé. Si Chow (33) n'a pu que suggérer l'existence possible d'ondes stationnaires dans la colonne positive d'une décharge dans l'argon, Revans (34), à propos de décharges dans la vapeur de mercure à basse pression ($p = 0,0006$ mm.), semble bien avoir décelé des phénomènes de ce genre. Les décharges étaient excitées, soit dans un bulbe de diamètre 9 cm., soit dans un long tube cylindrique de diamètre 10 cm. et de longueur 130 cm., pourvus chacun d'un filament chauffé voisin d'une anode et d'une sonde mobile. Pour une différence de potentiel donnée, lorsque le chauffage du filament est assez intense, il apparaît des oscillations dont les fréquences s'étendent des fréquences audibles les plus

élevées aux fréquences de l'ordre de 10^6 cycles par seconde ; ces fréquences sont les harmoniques d'une fréquence fondamentale qui varie peu avec le chauffage du filament ou la tension appliquée au tube ; le passage de l'une à l'autre se fait de façon discontinue pour certaines valeurs du courant de chauffage. De ces observations et des résultats obtenus à l'aide des sondes, Revans a pu conclure que le gaz ionisé oscillait comme un tout sous l'influence d'ondes progressives à travers les particules chargées, avec réflexion de ces ondes sur les parois lorsque la forme géométrique du tube et l'intensité de l'ionisation le permettaient. Les résultats qualitatifs de Revans se rapprochent ainsi beaucoup des miens ; toutefois ils conduisent à une valeur sensiblement constante de la vitesse de propagation quel que soit l'état du milieu ionisé, valeur de l'ordre de $1,7 . 10^5$ cm./sec., donc beaucoup plus faible que celles déduites de mes mesures, et qui amène Revans à penser à une propagation ionique selon les idées de J. J. Thomson que nous verrons dans le prochain chapitre.

CHAPITRE III

Etude théorique.

Nature du problème. — Considérons un volume de gaz uniformément ionisé, tel que la charge spatiale en l'absence de perturbation soit en moyenne nulle si l'on prend des éléments de volume très petits, chaque élément contenant néanmoins un grand nombre de particules électrisées, milieu que Langmuir a désigné du nom de plasma. Nous ne nous occuperons pas des moyens de produire un tel milieu, mais nous allons examiner ses propriétés au point de vue des oscillations qui peuvent y prendre naissance.

Par l'action d'un champ électrique de très courte durée, on peut produire dans une région limitée du gaz une perturbation dans la distribution et les mouvements des particules électrisées et chercher ce que devient, en l'absence de forces extérieures, la perturbation ainsi produite ; c'est l'étude des vibrations propres du milieu. On peut entretenir la perturbation et étudier les phénomènes qui découlent de cet entretien, par exemple les phénomènes d'ondes stationnaires liés à une propagation de la perturbation dans le milieu de dimensions finies. Le champ excitateur est un champ variable qui se propage également. Si son intensité devient rapidement négligeable quand on s'éloigne de la région excitée, les oscillations des particules en dehors de cette région seront dues surtout aux forces qui résultent des déplacements et des différences de concentration des ions et des électrons, c'est le problème qui nous intéresse ; si elle gardait une valeur notable

dans tout le milieu, on aurait à faire à un problème différent, celui de la propagation des ondes électromagnétiques à travers le plasma, que nous laisserons de côté. La réponse du milieu à l'excitation imposée dépend donc des dimensions de l'espace occupé par le gaz, aussi bien que de la forme de l'excitation.

Les études théoriques sur le sujet ainsi limité sont déjà nombreuses ; à part quelques cas simples, elles revêtent vite un aspect compliqué ; je ne pourrai donc qu'en rappeler les idées essentielles et donner les formules importantes susceptibles d'être appliquées aux phénomènes que j'ai décrits.

Vibrations électroniques d'un plasma. — Les équations du champ électromagnétique en un point du plasma s'expriment, avec les unités de Gauss, par les relations :

$$\text{rot}\, E = -\frac{1}{c}\frac{\partial H}{\partial t}, \tag{1}$$

$$\text{rot}\, H = \frac{4\pi}{c} J, \tag{2}$$

$$J = \frac{1}{4\pi}\frac{\partial E}{\partial t} + i, \tag{3}$$

$$\text{div}\, E = 4\pi\rho, \qquad \text{div}\, J = 0, \tag{4}$$

J étant le courant total, i, le courant de convection, ρ, la densité électrique. Il faut y joindre les équations qui régissent le mouvement des particules électrisées.

1) Tonks et Langmuir (14) considèrent d'abord un gaz ionisé à l'état de plasma, dans lequel les ions positifs demeurent immobiles à cause de leur masse beaucoup supérieure à celle des électrons, ce qui est sans doute réalisé dans un champ de haute fréquence, tandis que les électrons peuvent se déplacer. Les vitesses électroniques en l'absence de champ sont supposées négligeables ; c'est une condition qu'il convient de souligner, ainsi que le montrera l'examen d'autres cas. Le courant de convection est alors égal à :

$$i = -nev, \tag{5}$$

n étant le nombre d'électrons par centimètre cube dans le plasma perturbé.

Si la pression est assez faible pour que les mouvements des électrons puissent être regardés comme libres, non influencés par les chocs avec les molécules du gaz, l'équation du mouvement d'un électron est :

$$m\frac{dv}{dt} = -eE - \frac{e}{c}[v \times H]. \tag{6}$$

Lorsque les oscillations sont de faible amplitude, on peut négliger le produit $[v \times H]$ et considérer que le mouvement des électrons est dû uniquement à l'action du champ électrique. A cause de l'immobilité initiale des électrons, l'équation (6) se réduit à :

$$m \frac{\partial v}{\partial t} = - eE. \tag{7}$$

Dérivons l'équation (2) par rapport au temps ; il vient, en tenant compte de (3) et (7),

$$c \text{ rot } \frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} - 4\pi ne \frac{\partial v}{\partial t} - 4\pi ev \frac{\partial n}{\partial t}.$$

Pour des oscillations suffisamment petites, le terme $4\pi ev \frac{\partial n}{\partial t}$ qui varie comme le carré de l'amplitude de l'oscillation, est négligeable devant le terme $4\pi ne \frac{\partial v}{t\partial}$ qui est proportionnel à l'amplitude ; on peut écrire :

$$c \text{ rot } \frac{\partial H}{\partial t} = \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} - 4\pi n_0 e \frac{\partial v}{\partial t},$$

en appelant n_0 la valeur initiale de n dans le plasma non perturbé. On peut ensuite éliminer H en tenant compte de (1), ce qui donne :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} + \frac{4\pi n_0 e^2}{m} E = - c^2 \text{ rot rot } E. \tag{8}$$

Si le champ électrique provient principalement des charges électriques, la partie provenant de $\frac{\partial H}{\partial t}$ étant négligeable, on peut poser rot E = o. L'équation (8) devient :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial t^2} + \frac{4\pi n_0 e^2}{m} E = 0. \tag{9}$$

La solution est une fonction sinusoïdale de pulsation :

$$\omega_E^2 = \frac{4\pi n_0 e^2}{m}.$$

La fréquence est $\nu_E = \sqrt{n_0 e^2/(\pi m)} = 8\,980 \sqrt{n_0}$. Elle croît avec le degré d'ionisation du gaz.

D'ailleurs, avec les approximations faites, on retrouve cette fréquence propre, même si rot E n'est pas nul. En effet, si l'on prend la divergence des deux membres de l'équation (8), opération indiquée par J. J. Thomson (35), on a :

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} (\text{div } E) + \frac{4\pi n_0 e^2}{m} (\text{div } E) = - c^2 \text{ div rot rot } E = 0.$$

Or div E $= - 4\pi e \delta n$, en posant $n = n_0 + \delta n$. On peut donc écrire :

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \delta n + \frac{4\pi n_0 e^2}{m} \delta n = 0.$$

On retrouve en tout point du milieu une variation harmonique en fonction du temps de la densité électronique, de fréquence ν_E.

Dans le cas où rot E $\neq 0$, on a :

$$\text{rot rot E} = \text{grad div E} - \Delta \text{E}.$$

Si div E est négligeable, l'équation (8) prend la forme :

$$\frac{\partial^2 \text{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi n_0 e^2}{m} \text{E} = c^2 \Delta \text{E},$$

relation utilisée par J. J. Thomson dans la discussion de la décharge en anneau (37). Le champ E se propage par ondes avec une vitesse c' telle que :

$$c'^2 = \frac{r_0 e^2 \lambda_g^2}{\tau m} + c^2,$$

qui conduit à la formule d'Eccles $k = 1 - \frac{4\pi n_0 e^2}{m\omega^2}$ pour la valeur de la constante diélectrique du milieu ionisé. Mais poser div E $= 0$ revient à considérer que la densité électrique est toujours nulle en tous les points du milieu ; les mouvements électroniques ne font naître nulle part de charges libres dans le plasma. Ce genre de propagation ne s'applique pas du tout aux phénomènes que j'ai observés, puisque la vitesse de phase c' est supérieure à c. D'ailleurs l'aspect même de la décharge étudiée témoigne des variations de la distribution des particules.

2) Si l'on impose certaines conditions, on peut avoir de façon rigoureuse rot E $= 0$. Par exemple, si le champ électrique a une direction constante, qui sera celle de l'axe des x, et une amplitude fonction seulement de x, on a rot E $\equiv 0$. Ceci exige d'ailleurs div E $\neq 0$, sinon on aurait un champ uniforme. Le système d'équations à résoudre se simplifie ; il se ramène à l'équation de continuité $\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial (nu)}{\partial x} = 0$, où u est la vitesse moyenne des particules au point considéré à un instant donné, à la relation div E $= 4\pi\rho$ et à l'équation du mouvement des particules.

Ces conditions sont réalisées dans le cas théorique d'un milieu indéfini traité par Tonks et Langmuir. Ils supposent que le plasma occupe un volume très grand et imaginent une perturbation initiale localisée entre deux plans perpendiculaires à l'axe des x ; les électrons compris entre ces plans sont déplacés dans la direction de l'axe des x d'une quantité ξ indépendante de y et de z et nulle sur chaque plan limite ;

ξ est une fonction continue de x et $\frac{\partial \xi}{\partial x}$ est petit par rapport à l'unité ; il est facile d'établir directement que le déplacement fait apparaître une densité électrique cubique $\rho = n_0 e \frac{\partial \xi}{\partial x}$ et un champ dû à la charge spatiale $E = 4\pi n_0 e \xi$. Le champ E satisfait ainsi à l'équation (9).

Des oscillations de ce type n'entraînent pas de propagation à travers le plasma, elles restent localisées dans la région troublée par la perturbation initiale et s'amortissent peu à peu par les chocs avec les molécules du gaz dont l'effet a été négligé dans la théorie simple. Cette localisation tient au fait que des charges uniformément réparties sur un plan très étendu produisent un champ indépendant de la distance au plan et proportionnel à la densité électrique. Si l'on décompose alors l'espace perturbé par des plans parallèles perpendiculaires à l'axe des x, l'action résultante de toutes les tranches élémentaires en dehors du volume troublé est nulle, car dans la sommation des densités, on fait apparaître la charge totale comprise dans un tube d'espace parallèle à l'axe des x, de section 1 cm², limité par les plans extrêmes, et cette charge est nulle comme conséquence des hypothèses faites sur la répartition primitive des particules et sur leurs déplacements.

On peut aussi remarquer avec J. J. Thomson (35) que, dans le cas où le milieu ionisé vibre avec la pulsation ω_E, l'expression du champ en fonction du déplacement des particules, $E = 4\pi n e \xi$, montre que :

$$\frac{1}{4\pi} \frac{dE}{dt} - ne \frac{d\xi}{dt} = 0,$$

relation qui exprime que le courant de convection compense à chaque instant le courant de déplacement, de sorte que le courant total est nul. Il n'y a pas de courant pour produire des forces magnétiques et le vecteur de Poynting s'évanouit ; il n'y a donc pas de transmission d'énergie, ni de radiation ; chaque partie du système perturbé oscille autour d'une position moyenne d'équilibre, sans qu'il y ait d'échange d'énergie avec des parties voisines.

3) Si les ions positifs participent aux oscillations, la fréquence propre du plasma est modifiée ; d'après le calcul de J. J. Thomson (35) repris sous une forme différente par Schumann (38), on a :

$$\nu^2 = \frac{n_0 e}{\pi} \frac{M + m}{Mm},$$

où M est la masse d'un ion positif ; on voit que la correction est toujours faible.

Propagation des vibrations dans un milieu indéfini. — L'introduction d'une distribution initiale des vitesses des électrons modifie complètement l'allure des phénomènes.

1° Schumann (38) a étudié les propriétés d'un plasma constitué par une distribution uniforme d'ions positifs immobiles à travers laquelle glisse, dans la direction de l'axe des x, avec une vitesse constante u_c, une distribution uniforme d'électrons de densité égale en valeur absolue.

L'équation (7) doit être remplacée par l'équation suivante :

$$-e\mathrm{E} = m\left(\frac{\partial u}{\partial t} + u_c \frac{\partial u}{\partial x}\right). \qquad (10)$$

En négligeant les termes du second ordre, en l'absence de forces de résistance, on arrive à une équation de la forme :

$$\frac{\partial^2 \mathrm{E}}{\partial t^2} + 2u_c \frac{\partial^2 \mathrm{E}}{\partial x \partial t} + u_c^2 \frac{\partial^2 \mathrm{E}}{\partial x^2} + \frac{4\pi n_0 e^2}{m} \mathrm{E} = \varphi(t). \qquad (11)$$

Si l'on prend la dérivée des deux membres par rapport à x, en tenant compte de la relation $\partial\mathrm{E}/\partial x = -4\pi e \delta n$, l'équation s'écrit :

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}\delta n + 2u_c \frac{\partial^2}{\partial x \partial t}\delta n + u_c^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2}\delta n + \frac{4\pi n_0 e^2}{m}\delta n = 0.$$

Des oscillations périodiques de la densité électronique de pulsation ω peuvent se propager par ondes planes dans le milieu ionisé avec une vitesse de phase :

$$\mathrm{V} = \frac{\omega}{\omega \pm \omega_{\mathrm{E}}} u_c.$$

Schumann examine ensuite le cas plus compliqué où les ions positifs peuvent osciller autour de leur position d'équilibre et celui où on leur impose en outre une vitesse d'ensemble. Des plasmas ainsi constitués ne représentent certainement pas l'état du gaz ionisé dans les tubes à décharges. Mais le cas théorique est intéressant, car il montre comment l'introduction d'une action d'ordre mécanique permet la propagation d'une perturbation d'ordre électrique, selon un mécanisme qui fait intervenir le plasma par plans indéfinis perpendiculaires à la direction de propagation.

2° Dans un tube à décharges excité en haute fréquence, les conditions sont probablement plus voisines de celles envisagées antérieurement par J. J. Thomson (36), pour l'étude de la propagation d'ondes longitudinales à travers un plasma. Thomson admet que les particules de chaque signe ont des vitesses réparties suivant une distribution de Maxwell, les deux sortes de particules étant susceptibles d'osciller ; en outre, il suppose que les vitesses d'agitation maxwelliennes sont grandes par rapport aux vitesses dues aux oscillations. En un point d'abscisse x, appelons U la composante de la vitesse d'agitation des électrons suivant l'axe des x et $\overline{u}$ leur vitesse moyenne suivant le même axe ; $\overline{u}$ représente aussi la vitesse d'ensemble du gaz au point x.

Soient V et $\overline{v}$ les vitesses correspondantes relatives aux ions positifs. Les autres notations sont les mêmes que dans les paragraphes précédents. Si on néglige les résistances proportionnelles aux vitesses, Thomson montre que les équations du mouvement des particules s'écrivent :

$$\left.\begin{aligned} \frac{d}{dt}(n\overline{u}) + \frac{d}{dx}(n\overline{u^2}) &= -\frac{eEn}{m} \\ \frac{d}{dt}(N\overline{v}) + \frac{d}{dx}(N\overline{v^2}) &= \frac{eEN}{M} \end{aligned}\right\} \quad (12)$$

Combinées avec les équations de continuité et l'équation de divergence du champ, elles donnent le système d'équations :

$$\left.\begin{aligned} \frac{d^2n}{dt^2} - \overline{U^2}\frac{d^2n}{dx^2} + \frac{4\pi e^2 n_0}{m} n &= \frac{4\pi e^2 n_0}{m} N \\ \frac{d^2N}{dt^2} - \overline{V^2}\frac{d^2N}{dx^2} + \frac{4\pi e^2 n_0}{M} N &= \frac{4\pi e^2 n_0}{M} n \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

qui admet des solutions de la forme :

$$n = A\varepsilon^{j(\omega t + \alpha x)}, \qquad N = B\varepsilon^{j(\omega t + \alpha x)}.$$

Posons :

$$\frac{n_0 e^2}{\pi m} = \nu_E^2, \qquad \frac{N_0 e^2}{\pi M} = \nu_J^2. \quad (14)$$

Comme m est très petit à côté de M, les fréquences possibles sont données en fonction de la longueur d'onde dans le gaz λ_g par les relations approchées :

$$\nu_1^2 = \frac{\overline{U^2}}{\lambda_g^2} + \nu_E^2, \quad (15)$$

$$\nu_2^2 = \frac{\overline{V^2}}{\lambda_g^2} + \frac{\frac{\overline{U^2}}{\lambda_g^2}\nu_J^2}{\frac{\overline{U^2}}{\lambda g} + \nu_E^2}. \quad (16)$$

ν_1^2 est très grand vis-à-vis de ν_2^2. La vitesse correspondante est donnée par l'expression :

$$v_1^2 = \overline{U^2} + \lambda_g^2\nu_E^2, \quad (17)$$

qui sera discutée en détail dans la suite.

L'autre vitesse possible est telle que :

$$v_2^2 = \overline{V^2} + \frac{\overline{U^2}\nu_J^2}{\overline{U^2}/\lambda_g^2 + \nu_E^2}. \quad (18)$$

C'est l'expression qui a été utilisée par Revans (34) dans la discussion de ses résultats. La vitesse v_2 peut varier entre les valeurs limites $(\overline{V^2})^{\frac{1}{2}}$ et $(\overline{V^2} + m\overline{U^2}/M)^{\frac{1}{2}}$ lorsque λ_g varie de o à l'infini. Si $\overline{U^2}/\lambda_g^2$ est petit par rapport à ν_E^2, la vitesse tend vers sa limite supérieure, elle ne dépend pas de la longueur d'onde, mais seulement de l'état d'agitation moyenne des particules. C'est le seul cas susceptible de nous intéresser : en effet, d'après Tonks et Langmuir, la condition $\overline{U^2}/(\lambda_g^2\nu_E^2) \ll 1$ est équivalente à la condition :

$$\lambda_g \gg 2(2)^{\frac{1}{2}} \pi\lambda_D,$$

où λ_D est une longueur donnée par une formule établie par Debye et Hückel (39) dans la théorie des électrolytes. On a :

$$\lambda_D = [kT_E/(8\pi ne^2)]^{\frac{1}{2}},$$

k est la constante de Boltzmann et T_E la température des électrons. Pour $n = 10^{10}$ électrons par centimètre cube et $T_E = 10\,000^0$, on trouve $\lambda_D = 0{,}005$ cm. et $\lambda_g \gg 4{,}4 \cdot 10^{-2}$ cm. Les longueurs d'onde que j'ai trouvées expérimentalement satisfont certainement à la condition, même avec des valeurs de la température et de la concentration assez différentes de celles choisies comme exemples.

Si l'énergie moyenne des électrons est beaucoup plus grande que celle des ions positifs, la valeur limite de v_2 se réduit à $(m\overline{U^2}/M)^{\frac{1}{2}}$.

3° Ce dernier résultat peut être rapproché d'un résultat obtenu par Tonks et Langmuir par une méthode différente. Ces auteurs, dans le mémoire déjà cité, après l'étude des oscillations électroniques, ont envisagé des oscillations des ions positifs assez lentes pour que les électrons satisfassent constamment à la loi de Boltzmann. L'énergie d'agitation des électrons est supposée très grande par rapport à l'énergie potentielle due au champ électrique. Ils trouvent une équation de propagation des mouvements des ions positifs de la forme :

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + \frac{4\pi ne^2}{M}\xi\right) - \frac{4\pi ne^2}{kT_E}\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = 0. \qquad (19)$$

La vitesse d'un train d'ondes planes de la forme $\xi = \xi_0 \varepsilon^{j(\omega t - \alpha x)}$ est donnée par l'expression suivante :

$$v = \left[kT_E\left(\frac{1}{M} - \frac{\pi\nu^2}{ne^2}\right)\right]^{\frac{1}{2}}, \qquad (20)$$

qui se déduit immédiatement des formules données par Tonks et Langmuir. Or $kT_E = m\overline{U^2}$; la formule (20) correspond à la for-

mule (18) dans le cas où $\overline{V^2} = 0$. Quand la fréquence tend vers zéro, la vitesse tend vers la valeur maximum $v_M = (kT_E/M)^{\frac{1}{2}}$. Voici les valeurs numériques qui correspondent à différents gaz :

Gaz	v_M (cm./sec.)
—	—
Hydrogène.	$9{,}07 \cdot 10^3 \cdot T_E^{\frac{1}{2}}$
Oxygène	2,27. »
Mercure	0,64. »

Elles ne s'accordent pas avec les valeurs mesurées. Pour une température $T_E = 10\,000^\circ$, les vitesses limites sont de l'ordre de 0,6 à 10 km./sec., tandis que les vitesses observées atteignent quelques centièmes de la vitesse de la lumière. La température de 10 000° correspond à des électrons de 1,29 volts. Même en supposant que l'énergie moyenne des électrons corresponde à une température électronique plus élevée, par exemple avec des électrons qui auraient une énergie correspondant aux potentiels d'ionisation, les vitesses seraient seulement 3 ou 4 fois plus grandes, ce qui serait insuffisant.

4° Les équations de J. J. Thomson présentent cependant une importance particulière ; la considération des vitesses d'agitation revient en effet à l'introduction d'une pression électronique et d'une pression ionique dans le mécanisme du phénomène, pressions définies au sens de la théorie cinétique par les relations :

$$\left.\begin{aligned} p_E &= nkT_E = nm\overline{U^2} \\ p_J &= NkT_J = NM\overline{V^2} \end{aligned}\right\} \qquad (21)$$

C'est E. G. Linder (40) qui a remarqué que Tonks et Langmuir ne se sont pas occupés des forces qui résultent de la pression du gaz d'électrons. Si l'on tient compte de ces forces, les électrons d'un plasma déplacés de leur position moyenne d'équilibre sont alors soumis à une force de rappel d'origine électrique, calculée comme dans la théorie simple de Tonks et Langmuir, et à une force de pression qui peut être du même ordre de grandeur ; cette dernière entraîne l'existence d'une propagation par ondes, analogue à celle qui se produit dans les tuyaux sonores. Mais, tandis que l'intervention seule de la pression électronique donnerait une vitesse de propagation comparable à la vitesse moyenne de translation des électrons, l'action simultanée du champ dû aux charges spatiales conduit à des valeurs plus grandes.

Le même calcul a été proposé dans la suite par Seeliger et Steenbeck (41) et repris par Schumann (38) qui l'a étendu à des cas plus complexes.

Dans une tranche de gaz déplacée de la quantité ξ, la densité électronique devient :

$$n = n_0\left(1 - \frac{\partial \xi}{\partial x}\right)$$

et la pression électronique :

$$p = n_0 k T_E\left(1 - \frac{\partial \xi}{\partial x}\right).$$

Le champ électrique a pour valeur $E = 4\pi n_0 e \xi$.
L'équation du mouvement s'écrit alors :

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} + \frac{4\pi n_0 e^2}{m}\xi - \frac{kT_E}{m}\frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} = 0. \tag{22}$$

Elle correspond exactement à la première des équations (13), si l'on suppose les ions positifs immobiles. On a alors $N = n_0$ et, en posant $n = n_0 + \delta n$, l'équation (13) s'écrit :

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}(\delta n) - \overline{U^2}\,\frac{\partial^2}{\partial x^2}(\delta n) + \frac{4\pi n_0 e^2}{m}\delta n = 0.$$

Pour un train d'ondes planes parallèles de la forme $\xi = \xi_0 \varepsilon^{j(\omega t - \alpha x)}$, les fréquences possibles sont données par la relation :

$$\nu^2 = \frac{kT_E}{m\lambda_g^2} + \frac{n_0 e^2}{\pi m} = \frac{kT_E}{m\lambda_g^2} + \nu_E^2, \tag{23}$$

identique à la relation (15). La vitesse est donnée en fonction de la fréquence par l'expression :

$$v^2 = \frac{kT_E \nu^2}{m(\nu^2 - \nu_E^2)}; \tag{24}$$

si on l'exprime en fonction de la longueur d'onde dans le gaz, on a :

$$v^2 = \frac{kT_E}{m} + \frac{n_0 e^2}{\pi m}\lambda_g^2, \tag{25}$$

relation qui correspond à l'équation (17). Les longueurs d'onde λ_g sont déterminées par les systèmes d'ondes stationnaires qui peuvent exister dans le milieu ionisé.

Cette théorie semble pouvoir rendre compte des valeurs mesurées et des variations observées pour la vitesse de propagation. En effet, à fréquence excitatrice constante et en admettant d'abord que l'énergie moyenne des électrons est indépendante du degré d'ionisation du gaz, lorsque l'ionisation croît, la vitesse augmente ; sa variation est rapide lorsque n approche de la valeur limite N_E définie par l'équation :

$$\nu^2 = N_E e^2/\pi m.$$

Cette variation rapide de la vitesse de propagation pour de faibles changements de l'ionisation s'accorde avec les résultats des expériences. En fait une forte ionisation correspond à une excitation plus forte et, sans doute, à une énergie moyenne plus grande ; la variation de T_E serait dans le sens favorable à l'augmentation de v.

Dans l'expression de v, remplaçons ν par sa valeur en fonction de N_E, nous obtenons :

$$v^2 = \frac{kT_E}{m} \frac{N_E}{N_E - n_0} . \tag{26}$$

Pour une onde excitatrice de 3,40 m., l'ionisation limite a pour valeur : $N_E = 0{,}955 . 10^8$ électrons par centimètre cube. En admettant comme température électronique $T_E = 10^4$ °, le calcul conduit aux valeurs numériques de v données par le tableau I.

Tableau I

$n_0 . 10^{-8}$ (/cm³)	0	0,7	0,8	0,9	0,95	0,954	0,955
$v . 10^{-8}$ (cm./s.). . . .	0,39	0,75	0,97	1,62	5,4	12,0	∞
$v/c . 10^4$	13	25	32	54	180	400	∞

Si $n_0 = N_E$, v devient infini ; ce qui revient à dire qu'à un instant donné tous les électrons sont dans la même phase de leur mouvement ; il n'y a plus de variation de la pression électronique dans le milieu, le terme qui assurait une propagation s'évanouit ; les électrons oscillent tous de façon identique sous l'action du champ électrique.

Si $n_0 < N_E$, la vitesse a une valeur finie qui tend vers la valeur limite $\sqrt{kT_E/m}$ lorsque n_0 devient très petit par rapport à N_E. En fait le cas où n_0 est très petit devant N_E ne semble pas réalisable. Seeliger et Steenbeck (41) écrivent la relation (23) sous la forme :

$$\nu^2 = \frac{n_0 e^2}{\pi m} \left(1 + \frac{\pi k T_E}{n_0 e^2 \lambda_g^2}\right) ;$$

ils remarquent que le second terme de la parenthèse sera toujours petit vis-à-vis de l'unité, de sorte que les fréquences possibles pour un degré d'ionisation déterminée seront toujours voisines de la fréquence électronique ν_E. Ils n'introduisent pas la longueur de Debye λ_D, mais ils indiquent que cette limitation se ramène à la condition suivante : la longueur d'onde λ_g doit être grande par rapport au chemin qu'un électron peut parcourir pendant la durée d'une période, grâce à sa vitesse moyenne d'agitation thermique ; on doit avoir :

$$\lambda^g \gg \left[\frac{8kT_E}{\pi m} \Big/ \frac{n_0 e^2}{\pi m}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad \text{ou} \qquad 1 \gg \left(\frac{8kT_E}{n_0 e^2 \lambda_g^2}\right)^{\frac{1}{2}} .$$

La discussion a été reprise sous une forme voisine par Rompe et Steenbeck (43) dans un article d'ensemble sur les propriétés des plasmas. L'ionisation n_0 sera donc toujours voisine de N_E dans ces phénomènes de propagation. Or, dans l'exemple numérique donné plus haut, les valeurs calculées pour la vitesse v montrent qu'il suffit que le rapport $(N_E - n_0)/N_E$ varie entre quelques centièmes et quelques millièmes pour qu'on obtienne toutes les valeurs nécessaires. La limitation ainsi introduite n'est pas contredite par l'expérience.

Enfin si n_0 est supérieur à N_E, la vitesse devient imaginaire ; il n'y a plus de propagation. Ce dernier cas est important lorsque la fréquence excitatrice diminue ; l'ionisation limite qui est proportionnelle au carré de la fréquence décroît rapidement et devient plus petite que l'ionisation minimum nécessaire à l'entretien de la décharge. Les conditions réalisées dans la décharge pour des fréquences suffisamment basses ne permettront jamais l'établissement d'ondes stationnaires, ce qui semble aussi en accord avec l'expérience.

L'influence de la pression du gaz à fréquence constante s'explique par les variations correspondantes de l'ionisation nécessaire pour la stabilité de la décharge. En particulier, sur des ondes très courtes, lorsque la décharge s'établit sous une pression élevée, elle est très brillante, l'ionisation est intense, on ne discerne pas d'ondes stationnaires ; en abaissant la pression, on arrive à entretenir la décharge avec un degré d'ionisation plus faible qui permet la propagation des mouvements électroniques.

La théorie exposée semble donc assez séduisante. Il faut tout de même remarquer la petitesse des pressions électroniques qu'elle met en jeu. Dans l'exemple numérique donné plus haut, la pression électronique est de l'ordre du dix-millième de barye pour une température électronique de 10 000°.

Propagation des vibrations dans un milieu cylindrique. — Le cas d'un milieu illimité, très simple en théorie, n'est d'ailleurs pas réalisable en pratique. Au laboratoire, le gaz ionisé est enfermé dans un tube et il faut tenir compte des conditions aux limites du volume considéré dans des directions perpendiculaires à la direction de propagation. Les causes, capables d'assurer une propagation et que nous venons d'examiner, joueront de la même façon dans un tube ; mais il devient aussi possible d'imaginer un mécanisme purement électrique.

1° En particulier, nous pouvons supposer que le gaz uniformément ionisé est contenu dans un long tube étroit (42). On provoque dans une région du tube une perturbation d'amplitude assez petite pour ne pas modifier l'ionisation préexistante. Dans une tranche du tube d'abscisse x, un déplacement des électrons au temps t donne une

valeur non nulle à la charge de la tranche. Un calcul analogue à celui de Tonks et Langmuir donne pour valeur de la densité électrique :

$$\rho = n\varepsilon \frac{\partial \xi}{\partial x}.$$

Or une charge électrique répartie uniformément en une couche d'étendue limitée produit en un point un champ qui dépend cette fois de la distance du point à la couche et qui décroît très vite avec cette distance. Les électrons en dehors de la zone perturbée seront donc sollicités par le champ dû à une modification dans la répartition des charges de cette zone et la perturbation se propagera dans le milieu.

Le calcul complet serait difficile ; mais on peut remarquer qu'un électron est surtout sollicité par l'action des charges voisines et ces charges dont l'influence est prépondérante sont d'autant plus proches que le tube est plus étroit. La force qui s'exerce sur les électrons d'une tranche du tube est la différence des actions des deux parties du tube qui comprennent cette tranche. Si l'on ne tient compte que des charges très voisines, on peut admettre que le champ au point d'abscisse x est proportionnel à la variation de densité électrique, c'est-à-dire au gradient $\partial\rho/\partial x$ de la densité ; il sera de la forme $-a^2\partial\rho/\partial x$, a^2 étant une constante. L'équation du mouvement des électrons est :

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \frac{a^2 n e^2}{m} \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}. \qquad (27)$$

Elle exprime qu'une perturbation dans la répartition des électrons se propage le long du tube avec une vitesse v dont la valeur est :

$$v = ae\sqrt{n/m}. \qquad (28)$$

Le coefficient a a les dimensions d'une longueur ; il dépend du rayon du tube et s'annule avec ce rayon ; si r est petit, on peut poser $a = kr$ et $v = kre\sqrt{n/m}$.

La vitesse de propagation dans le tube est ainsi proportionnelle à la racine carrée du nombre d'électrons par centimètre cube. En prenant $N = 10^8$ électrons par centimètre cube, on trouve $v/a = 1{,}6.10^8$. Pour un tube donné, une variation de la vitesse dans le rapport de 1 à 10 exige une variation correspondante de la densité électronique dans le rapport de 1 à 100, donc une augmentation de l'ionisation beaucoup plus considérable que dans l'hypothèse de l'action simultanée de la pression électronique.

Cette théorie ne représente évidemment qu'une approximation assez grossière, elle ne tient pas compte d'éléments variés du problème : la répartition des charges dans une section du tube est considérée comme uniforme alors qu'en réalité elle varie de l'axe du tube à la paroi ; les forces subies par un électron sont limitées aux actions des charges très

voisines ; la forme du champ admise dans le calcul est ainsi telle que rot E = o.

D'après les propriétés vues précédemment, cette dernière condition exclut les phénomènes de propagation que semble donner l'équation (27) ; la théorie simple rencontre ici une difficulté. Pour écrire l'équation (27), j'ai admis que l'électron était soumis à un champ E tel que :

$$E = -a^2 ne \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2}.$$

Si l'on écrit en même temps l'équation de Poisson :

$$\frac{\partial E}{\partial x} = 4\pi\rho = 4\pi ne \frac{\partial \xi}{\partial x},$$

on en tire, en l'absence de tout champ extérieur :

$$E = 4\pi ne\xi.$$

La comparaison des deux valeurs de E montre que ξ doit être une fonction harmonique de x de pulsation α telle que :

$$\alpha^2 = \frac{4\pi^2}{\lambda_g^2} = \frac{4\pi}{a^2};$$

l'expression de la vitesse de propagation de la perturbation devient :

$$v = \frac{\lambda_g}{\sqrt{\pi}} e\sqrt{n/m}.$$

On en déduit pour la fréquence propre du milieu la valeur $\nu = \nu_E$. Pour une valeur donnée de n, la vitesse de propagation est proportionnelle à la longueur d'onde, donc la vitesse de groupe des ondes $u = v - \lambda dv/d\lambda$ est nulle ; il n'y a pas de transmission d'énergie, on ne peut pas parler de propagation réelle. Mais ainsi que je l'ai remarqué plus haut, le champ n'est pas parallèle à l'axe et ne garde pas une valeur constante en tout point d'une section du tube ; on a donc rot E $\neq$ o et l'objection soulevée ne se présenterait pas dans une théorie plus complète.

2° Jonescu (44) a essayé d'aborder le problème d'une manière toute différente. Il admet que la formule $v = 1/\sqrt{LC}$, qui donne la vitesse de propagation des ondes électromagnétiques le long des fils métalliques parcourus par des courants de haute fréquence, est valable aussi pour les tubes à gaz ionisés. Il calcule les valeurs qu'il convient d'attribuer à la capacité et au coefficient de self-induction par unité de longueur du tube à gaz ionisé ; mais les formules proposées ne paraissent pas s'imposer, en particulier pour la capacité linéaire du tube, en raison des hypothèses faites pour les établir.

3° J'ai cité (p. 299) des mesures relatives à la propagation des étin-

celles et des éclairs. La théorie développée par Schonland, reprise et complétée par Cravath et Loeb (67, p. 544), pour expliquer les phénomènes dans ces différents cas, ne paraît pas transposable aux propagations à basse pression qui nous intéressent.

Remarques sur la vérification des théories précédentes. — *a*) Toutes les théories proposées supposent qu'une ionisation constante est entretenue dans le gaz, par exemple en y provoquant une décharge à fréquence basse, et que les oscillations de haute fréquence déplacent les charges existantes sans modifier le degré d'ionisation. Ce ne sont pas les conditions de la plupart des expériences dans lesquelles le champ de haute fréquence qui produit les perturbations qui se propagent entretient aussi l'ionisation. Mais, tout au moins à très basse pression, la diffusion assure une répartition des centres électrisés à partir de la région excitée et les oscillations électroniques dont on observe la propagation se superposent aux mouvements de diffusion.

b) Une vérification quantitative des formules exigerait la mesure de la densité électronique et de l'énergie d'agitation moyenne des électrons. Une telle mesure peut se faire par l'introduction d'une sonde dans la décharge. Pour obtenir des résultats corrects, il faut porter la sonde à des potentiels variés par rapport à un point de potentiel fixe pris dans la décharge et mesurer l'intensité du courant qui s'écoule par la sonde ; Langmuir et ses collaborateurs (45) ont longuement discuté les caractéristiques ainsi obtenues dans certains cas particuliers de décharges et en ont déduit le nombre d'électrons par centimètre cube présents dans la décharge, l'énergie moyenne des électrons, donc leur température, et la distribution du potentiel d'espace.

La méthode a été appliquée par Banergi et Ganguli (46) à des décharges en haute fréquence, excitées dans un long tube muni d'électrodes extérieures, sur des longueurs d'onde de 100 à 300 m. Une petite bobine de fer en relation avec la terre et placée dans le tube de façon à ne pas troubler la décharge servait d'électrode de référence à potentiel fixe; l'exploration des différents points de la décharge se faisait en déplaçant l'ensemble de la décharge par rapport à la sonde fixée à la paroi, grâce à une poignée d'ébonite qui permettait de faire glisser simultanément les électrodes extérieures le long du tube. Les concentrations mesurées dans l'hydrogène varient entre $2,30.10^{10}$ et $7,66.10^{11}$ électrons par centimètre cube sous une pression de quelques centièmes de millimètre de mercure, tandis que dans l'air ou l'oxygène, elles sont de l'ordre de 10^8 électrons par centimètre cube.

Le travail de Banerji et Ganguli a été vivement critiqué par H. Beck (47) qui a mis en évidence la difficulté d'introduire une électrode de référence convenable dans la décharge, lorsqu'on ne peut utiliser une électrode à potentiel fixe, ainsi qu'on le fait en prenant

par exemple l'anode dans une décharge sous tension continue. De ses recherches personnelles, Beck conclut que les caractéristiques de sonde obtenues permettent une évaluation assez correcte de la température électronique, mais ne peuvent donner quantitativement ni le potentiel d'espace, ni les concentrations électroniques. Toutefois, les analogies entre les courbes obtenues en haute fréquence et sous tension continue, les autres conditions expérimentales étant les mêmes, le confirment dans l'idée d'une similitude complète entre les deux genres de décharges au point de vue de la répartition des vitesses et des concentrations électroniques ; en particulier les vitesses sont distribuées suivant la loi de Maxwell et l'on peut définir une température électronique de la façon habituelle.

Je n'ai pas effectué de mesures de ce genre ; mais les résultats de Beck autorisent à faire des comparaisons avec les valeurs connues pour les décharges sous tension continue. Des concentrations de 10^8 à 10^{12} électrons par centimètre cube représentent des valeurs normales pour des décharges lumineuses ; les valeurs les plus faibles paraissent seules convenir aux besoins de la théorie.

c) L'influence des dimensions du tube à décharge n'a pas été étudiée de façon systématique. Toutefois une expérience qualitative de Jonescu (44) montre simplement l'augmentation de vitesse avec le diamètre du tube. Un tube de verre est composé de trois morceaux ayant chacun 13 cm. de long et respectivement 4, 3, et 2 cm. de diamètre ; on approche l'oscillateur de l'un ou l'autre des bouts du tube ; on observe un plus grand nombre de fuseaux dans la portion de diamètre 2 cm. que dans les deux autres.

Les mesures de Snoddy, Dietrich et Beams sur la propagation d'impulsions de potentiel, rappelées à la fin du chapitre II, montrent aussi nettement une augmentation de la vitesse en fonction du diamètre du tube.

On peut se demander si la grandeur de la section du tube agit directement comme le voudrait la théorie de la page 311, ou si elle intervient indirectement en facilitant ou gênant l'ionisation du gaz.

Réflexion des ondes. — L'analyse détaillée des phénomènes dans la région où se produit la réflexion pose des problèmes que je n'ai pas abordés. Il est difficile d'admettre une simple réflexion des électrons sur la paroi terminale du tube ; une émission secondaire doit se produire. Toutefois, quand l'onde stationnaire est établie, il faut remarquer qu'on a un nœud de vitesse près de la paroi ; à ce moment, la vitesse d'oscillation des électrons ne peut plus jouer aucun rôle dans la production d'électrons secondaires au niveau de la surface réfléchissante.

CHAPITRE IV

Décharge dans un tube muni d'électrodes.

Régimes obtenus avec différents modes d'excitation. — 1) La décharge est produite dans un tube muni vers ses extrémités de deux électrodes cylindriques en papier d'étain ; elle présente des fuseaux en nombre variable avec l'intensité de l'excitation. Si les électrodes sont reliées aux deux extrémités d'une boucle de fil couplée à l'oscillateur, les fuseaux sont souvent déformés au voisinage des électrodes et moins nets que dans le reste du tube, mais il est à remarquer que le nombre des segments lumineux est toujours impair. Par exemple, dans un tube de 38 cm. de longueur, j'ai observé 3, 5, 7 ou 9 fuseaux. L'explication est facile : les conditions au niveau des électrodes ne sont pas indépendantes comme elles le sont dans des exemples rencontrés en acoustique, tuyau ouvert ou corde fixée à ses extrémités ; ici, à un instant donné, les électrodes ont toujours des charges de signes contraires ; donc les élongations des électrons au voisinage des électrodes doivent être de même sens, ceci indépendamment de tout décalage des vibrations des électrons par rapport aux charges et décharges successives des électrodes ; cette condition n'est satisfaite que si les segments extrêmes de la décharge sont séparés par un nombre impair de fuseaux.

L'expérience complémentaire m'a été signalée par M. C. Gutton. L'un des fils venant de la boucle d'accord se divise en deux branches égales allant aux électrodes dont les charges sont ainsi les mêmes à tout instant, l'autre fil reste libre. La décharge ainsi excitée présente un nombre pair de segments. Lorsqu'on excite le tube directement sans électrodes, on peut au contraire obtenir indifféremment un nombre pair ou impair de segments dans la longueur du tube.

2) Au lieu de placer les électrodes près des extrémités du tube, on peut les en écarter. La décharge s'établit entre les électrodes et s'étend au-delà, la partie la plus brillante n'est pas toujours entre les électrodes ; de ce fait, il peut se former de part et d'autre des électrodes des fuseaux de longueurs différentes. En changeant l'excitation, on obtient des aspects très variés de la décharge ; les électrodes, selon les cas, se trouvent en face de régions brillantes ou de régions sombres, ou en face de régions intermédiaires ; les dispositions observées dépendent à la fois de la position des électrodes et de la longueur du tube.

Fréquences propres d'un tube à décharge. — Dans un tube de longueur donnée, il ne peut se développer que certains systèmes d'ondes stationnaires ; les longueurs d'onde possibles dans le gaz $(\lambda_g)_n$ sont

imposées par le tube. D'autre part, sous une pression déterminée, l'existence d'un état de décharge stable est liée à des valeurs de l'ionisation du gaz et de l'énergie moyenne des électrons bien définies. Il s'ensuit que la valeur de la vitesse de propagation v_n des oscillations électroniques pour les différentes longueurs d'onde dans le gaz est alors fixée, ce qui entraîne l'existence de fréquences privilégiées $\nu_n = v_n/(\lambda_g)_n$ correspondant aux différents systèmes d'ondes stationnaires possibles.

Il est permis de penser que la considération de ces fréquences propres du tube doit présenter un grand intérêt dans l'étude de la décharge; à l'approche d'une résonance, l'augmentation d'amplitude des mouvements des électrons peut provoquer des variations notables de l'ionisation; en outre les variations de phase des particules par rapport au champ excitateur peuvent amener des changements importants dans la répartition du champ existant en chaque point du tube et favoriser ou contrarier la décharge. Ces actions seront nettes si le nombre des internœuds est petit, ceci pour deux raisons : d'abord, un petit nombre d'internœuds correspond à une grande vitesse de propagation, donc à une ionisation forte ; en second lieu, si le nombre des fuseaux est grand, comme les phénomènes dans deux fuseaux successifs sont opposés, en moyenne les différents fuseaux neutralisent leurs effets. Quelques expériences sur des décharges établies de façon stable ont montré directement ces influences sur la différence de potentiel entre les électrodes; quant au rôle des fréquences privilégiées au moment de l'établissement d'une décharge, il fera l'objet d'une étude détaillée dans la seconde partie de ce mémoire.

Différence de potentiel entre les électrodes. — Les électrodes annulaires sont placées aux deux extrémités du tube et reliées, d'une part, au système d'accord, d'autre part, aux deux plateaux d'un petit électromètre de Gutton et Laville (48) qui permet de mesurer la différence de potentiel efficace entre les électrodes. (L'emploi d'un tel électromètre sera précisé dans la seconde partie). On vérifie que si l'oscillateur est assez éloigné du circuit du tube pour que le gaz ne s'illumine pas, l'électromètre donne une déviation toujours croissante lorsqu'on augmente le chauffage des triodes de l'oscillateur.

On rapproche un peu l'oscillateur de façon que le tube s'illumine. Une variation régulière de l'intensité de l'excitation est alors accompagnée en général d'une variation irrégulière de la déviation de l'électromètre. Les irrégularités sont en relation avec la forme des segments lumineux de la décharge au voisinage des électrodes; par exemple, on obtient une différence de potentiel U pour une décharge divisée en cinq fuseaux sensiblement égaux, de sorte que les électrodes sont à peu près en face d'espaces sombres; on augmente légèrement l'excitation; la décharge, troublée un instant, se stabilise sur un nouveau régime à cinq segments, dont trois fuseaux complets et deux incomplets aux

extrémités du tube, les électrodes se trouvant alors en face de régions brillantes; la différence de potentiel devient U'. supérieure à U; un nouvel accroissement de l'excitation provoque l'apparition d'un régime avec trois fuseaux complets, donc avec espaces sombres près des électrodes, et ce changement s'accompagne d'une diminution considérable de la différence de potentiel; puis le passage à trois segments, dont un fuseau complet et deux fuseaux extrêmes tronqués, par suite d'une nouvelle augmentation du chauffage des triodes, ramène une valeur plus élevée de la différence de potentiel.

Le réglage plus ou moins précis de l'accord entre le circuit du tube et l'oscillateur avant l'allumage de la décharge a une influence notable sur les phénomènes observés qui manifestent bien les réactions de la décharge sur le circuit relié aux électrodes, sans qu'il soit facile de préciser le mécanisme de ces réactions.

Action sur un résonateur de Hertz. — On peut suivre les modifications de l'état du gaz au voisinage de la résonance du tube sur le mode fondamental en étudiant l'action de la décharge sur un résonateur de Hertz. Les mesures ont porté sur un tube de diamètre extérieur 2,4 cm., muni d'électrodes intérieures planes, parallèles, distantes de 23,7 cm. La pression de l'air résiduel était fixe, de l'ordre du millième de millimètre de mercure; la longueur d'onde excitatrice était de 4,20 m.

1° Pour une excitation déterminée, on trace la courbe de la déviation du galvanomètre relié à la soudure en fonction de la position du résonateur; ce dernier est protégé de l'action directe de l'oscillateur et de la boucle d'accord par une plaque de zinc percée de deux trous pour le passage des fils venant aux électrodes. On augmente peu à peu le chauffage des triodes de l'oscillateur et on trace le réseau des courbes qui correspondent à des excitations croissantes; un des réseaux obtenus est reproduit sur la figure 16. On voit que les courbes se partagent en deux groupes. Pour de faibles excitations, les courbes présentent un maximum, d'ailleurs peu important, vers le milieu du tube, alors que l'action sur le résonateur est faible au voisinage des électrodes; les ordonnées correspondant aux différentes positions du résonateur augmentent à mesure que l'excitation croît; mais le tube reste peu lumineux; dans l'état correspondant à la courbe I, on devinait encore trois segments dans la décharge, mais dans l'état correspondant à la courbe II, la luminosité était à peu près uniforme. Pour de fortes excitations, on obtient encore un maximum au milieu du tube, mais ce maximum est de plus en plus petit à mesure que l'excitation croît; il est encadré par deux minima bien marqués qui le séparent de maxima très accusés au voisinage des électrodes; ces régimes correspondent à une brillance du tube beaucoup plus grande (courbes III, IV, V). Si l'on opère par excitation décroissante, on a les mêmes courbes dans l'ordre inverse (courbes VI, VII, VIII).

Il est facile de tracer un réseau serré de courbes de chaque type, mais il ne semble pas possible d'obtenir des intermédiaires. En effet, si, partant d'une courbe du premier groupe, on fait croître légèrement l'excitation pour obtenir une courbe voisine, d'ordonnées un peu plus grandes, on constate, à partie d'une certaine excitation, que la décharge ne se stabilise pas sur un régime voisin ; mais, si le résonateur est par exemple au voisinage d'une électrode, alors que l'excitation est maintenue constante, on voit croître la déviation du galvanomètre, la décharge étant peu lumineuse ; puis brusquement la décharge devient

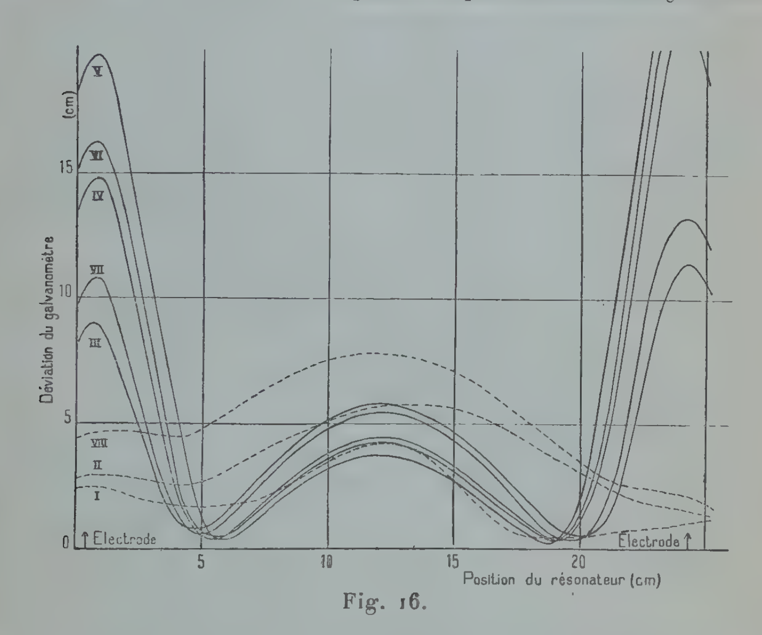


Fig. 16.

très lumineuse, en même temps que le galvanomètre se fixe ; à ce moment, si l'on trace la courbe des déviations, on obtient une courbe du second type. En essayant de diminuer l'excitation, on obtient le changement inverse de la même manière brusque.

2° Ces résultats peuvent s'interpréter de la façon suivante : la fréquence fondamentale ν_0 du tube dépend de la valeur de l'ionisation ; d'autre part on excite le tube sur une fréquence déterminée ν. Au moment de la résonance, le tube vibre en demi-onde, avec des nœuds de courant aux extrémités de la colonne gazeuse. Si l'on n'est pas à la résonance, dans le cas où l'excitation est faible et l'ionisation peu intense, la fréquence propre ν_0 est inférieure à la fréquence imposée, les oscillations forcées des électrons sont en opposition de phase avec les oscillations du champ excitateur, ce qui signifie que le déplacement des

électrons se fait à chaque instant vers l'électrode au potentiel le plus bas; la charge spatiale est alors positive au voisinage de l'électrode au potentiel le plus élevé et négative vers l'autre extrémité du tube. Avec une excitation forte et une ionisation intense, la fréquence propre de la colonne gazeuse devient au contraire supérieure à la fréquence d'excitation et les oscillations des électrons sont en phase avec celles du champ excitateur; la distribution des charges dans le tube donne une densité négative au voisinage de l'électrode à haut potentiel et une densité positive près de l'électrode à bas potentiel.

Les deux genres de courbes se rattachent à ces deux modes de distribution des charges spatiales; une correspondance précise est toutefois difficile à établir. Lorsqu'on est près de la résonance les amplitudes des mouvements électroniques sont grandes au milieu du tube, que l'on soit d'un côté ou de l'autre de la résonance; les courbes au résonateur présentent un maximum qui s'atténue quand on s'éloigne de l'ionisation de résonance dans un sens ou dans l'autre. Près des électrodes, les phénomènes sont au contraire profondément modifiés par suite du changement de signe de la charge spatiale.

L'impossibilité d'obtenir des aspects intermédiaires provient sans doute d'une variation brusque dans l'ionisation lorsqu'on approche de la résonance; à partir d'une certaine excitation, l'amplitude des mouvements électroniques augmente beaucoup, ce qui augmente le degré d'ionisation du milieu et rapproche de la résonance; l'état du tube ne peut se stabiliser que pour l'ionisation de résonance. La transition de la colonne peu lumineuse à la colonne très brillante marquerait ce changement brusque. Ce résultat me semble devoir être rapproché d'une expérience de C. Gutton (49) dans laquelle un tube contenant un gaz ionisé était soumis à un champ de haute fréquence d'amplitude constante. Pour différentes ionisations initiales, on mesurait la conductibilité du gaz en l'absence, puis en présence du champ de haute fréquence; pour les faibles ionisations, elle est peu modifiée; mais il existe une ionisation initiale pour laquelle on observe une très forte augmentation de la conductibilité qui se fixe par un saut brusque à une valeur bien déterminée. Si le champ de haute fréquence est moins intense, l'ionisation initiale correspondante doit être plus forte, mais la conductibilité au moment du saut brusque se stabilise à la même valeur.

Influence d'un champ magnétique ou d'un champ électrique constant. — J'ai fait quelques essais qualitatifs sur ces actions.

1° Si l'on approche du tube à décharge un barreau aimanté, dans une direction normale à l'axe du tube, on observe un changement dans la disposition des fuseaux. Les régions sombres sont les plus sensibles à l'action de l'aimant. Le cas le plus intéressant est obtenu lorsque l'excitation de l'oscillateur est trop faible pour que la décharge atteigne

l'extrémité du tube et qu'une réflexion se produise; l'approche du barreau aimanté provoque alors un raccourcissement de la colonne lumineuse et l'apparition des fuseaux; le champ magnétique de l'aimant rejette les particules en oscillation vers la paroi du tube et provoque une réflexion sur cette paroi.

Lorsque la décharge présente des plasmoïdes, l'action d'un champ magnétique dans certains cas les fait disparaître, dans d'autres cas les fait apparaître, ce que Wood avait déjà noté (5). Pour séparer l'effet de masse conductrice de l'effet du champ magnétique, il suffit de remplacer l'aimant par des bobines parcourues par un courant convenable; les déformations de plasmoïdes observées dans ces conditions n'ont pas pu être systématisées.

2° La superposition d'un champ électrique constant au champ de haute fréquence provoque également des déformations de la décharge et des plasmoïdes. L'application simultanée de ces champs se fait dans un tube muni de deux électrodes intérieures reliées à un résonateur couplé à l'oscillateur. On intercale au milieu du circuit du résonateur un condensateur de capacité beaucoup plus grande que celle des électrodes; ses armatures sont reliées aux pôles d'une machine à courant continu qui établit ainsi une différence de potentiel constante de quelquelques centaines de volts entre les électrodes.

Pour une fréquence correspondant à une longueur d'onde de 4,20 m. la colonne lumineuse est séparée des électrodes par des espaces sombres; lorsqu'on applique le champ constant, la lueur est en général repoussée par la cathode et légèrement attirée par l'anode, ainsi qu'en témoigne la déformation des courbes qui représentent l'action de la décharge sur un résonateur. De façon exceptionnelle, le déplacement de la lueur s'est fait de l'anode vers la cathode, avec inversion du courant continu débité, pour des régimes de décharge avec fuseaux tronqués près des électrodes. Ce sens de déplacement avait été régulièrement obtenu par Kirchner (7 *bis*) sur une décharge dans l'argon entre électrodes distantes de 3 cm.

Si ces essais n'ont pas donné de résultats bien intéressants pour la question qui nous occupe ici, l'action simultanée des deux champs a cependant permis d'observer des décharges brusques de courte durée que j'ai décrites ailleurs (50) et qui ressemblent beaucoup à l'effet Rocky-Point des lampes émettrices des stations radiotélégraphiques.

DEUXIÈME PARTIE

DÉTERMINATION DU POTENTIEL EXPLOSIF DE DÉCHARGES EN HAUTE FRÉQUENCE

CHAPITRE V

Mesure du potentiel explosif.

Montage des expériences. — La méthode suivie pour la mesure du potentiel explosif de la décharge en haute fréquence est analogue à celle qui a été utilisée par H. Gutton (12).

Après examen des mesures faites par différents auteurs, j'ai limité mes recherches au domaine des longueurs d'onde comprises entre quelques mètres et 300 m. environ ; c'est en effet dans cette zone qu'apparaissent les variations brusques du potentiel explosif. Comme il importait de pouvoir faire rapidement un grand nombre de mesures sur des

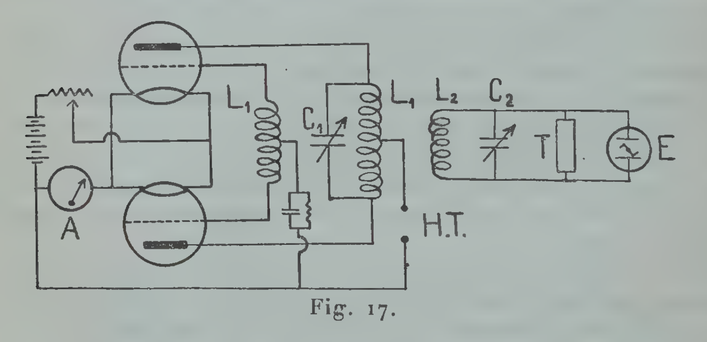


Fig. 17.

longueurs d'onde différentes, j'ai adopté un oscillateur unique (fig. 17) à deux lampes Métal E4 montées de façon symétrique, avec un jeu de selfs à nombre de spires plus ou moins grand et une série de condensateurs variables permettant de couvrir tout le domaine voulu ; la substitution des selfs et des capacités les unes aux autres se fait en quelques minutes, sans changement dans le reste du montage de l'oscillateur.

La décharge est produite dans des tubes cylindriques de différentes longueurs en verre genre Sibor. Ces tubes présentent aux deux extré-

mités des faces planes sur lesquelles on colle des disques de laiton mince qui servent d'électrodes ; la distance entre les électrodes est ainsi bien définie ; en outre, l'emploi de tubes directement fermés évite les inconvénients du mastiquage de plaques de verre sur des tubes rodés tels que ceux utilisés par Gutton.

Les électrodes sont reliées à un résonateur constitué, selon la fréquence utilisée, par une boucle de fil de longueur convenable ou par une bobine en parallèle avec un condensateur de capacité variable. La différence de potentiel efficace entre les électrodes est mesurée à l'aide d'un petit électromètre de C. Gutton et G. Laville (48) ; les différentes sensibilités nécessaires sont obtenues soit en changeant le fil de quartz qui soutient l'aiguille d'aluminium, soit en écartant ou en rapprochant les plateaux entre lesquels l'aiguille tourne. Cet électromètre doit être placé près du tube à décharge afin que ses plateaux soient réunis aux électrodes par des fils aussi courts que possible. La graduation en volts efficaces s'effectue à 50 périodes par comparaison avec un électrodynamomètre Carpentier ou un voltmètre électrostatique Ayrton Mather (Cambridge and Paul Instrument C°) ; des contrôles fréquents permettent de s'assurer de la constance de l'appareil.

Pour chaque fréquence, l'accord est d'abord exactement réalisé entre l'oscillateur et le résonateur en suivant les indications de l'électromètre. Le couplage est toujours faible ; de plus, il est bon de s'assurer que des changements de position du résonateur par rapport au tube à décharge ne modifient pas la valeur du potentiel explosif ; pour éviter de telles erreurs, il faut écarter suffisamment du tube la bobine du résonateur et disposer l'axe de cette bobine perpendiculairement à l'axe du tube. En outre, j'ai vérifié qu'une modification dans le rapport de la self à la capacité du résonateur maintenu à l'accord ne change pas la valeur du potentiel explosif.

Les mesures ont porté sur l'hydrogène débarrassé de vapeur de mercure grâce à l'interposition d'un piège à air liquide entre la jauge et le tube. Avant une série de mesures, le tube est rempli, sous une pression de l'ordre du millimètre, d'hydrogène dans lequel on fait passer la décharge, puis vidé ; l'opération est répétée plusieurs fois.

Chaque série de mesures du potentiel explosif est faite à fréquence constante et à diverses pressions. J'opère de la manière suivante : la canalisation du tube étant isolée de la pompe par la fermeture d'un robinet, je fais rentrer de l'hydrogène par l'osmorégulateur ; puis j'augmente progressivement le chauffage des triodes de l'oscillateur, en suivant la déviation croissante de l'électromètre. Le réglage de l'intensité du courant de chauffage des lampes se fait par le jeu de deux rhéostats en série, un rhéostat à curseur ordinaire qui permet les variations importantes, et un rhéostat constitué par un fil de maillechort ($L = 107$ cm., $D = 2$ mm.) tendu qui traverse un curseur mobile en ébonite contenant du mercure, qui permet une variation progressive

de l'intensité en évitant les imperfections des contacts. Au moment précis où le tube à décharge s'allume, l'électromètre subit une chute brusque ; la valeur maximum atteinte par la déviation fournit la valeur du potentiel explosif. Il convient de recommencer plusieurs fois la mesure, car, ainsi que la plupart des expérimentateurs l'ont noté, le premier passage de la décharge est souvent plus difficile que les suivants et donne des résultats incohérents ; on diminue donc le potentiel entre électrodes jusqu'à l'extinction du tube, puis on excite de nouveau la décharge ; le potentiel explosif se fixe alors à une valeur bien déterminée, à condition encore de ne pas rallumer la décharge aussitôt qu'elle est éteinte, car l'ionisation résiduelle pourrait diminuer considérablement la valeur du potentiel explosif. Cette mesure effectuée, on détermine avec la jauge la valeur de la pression. Puis on fait rentrer un peu de gaz par l'osmorégulateur et on recommence les opérations pour cette nouvelle pression. Les mesures faites dans ces conditions peuvent être, en général, reproduites facilement et donnent des résultats concordants, en moyenne à 5 o/o près.

Aux très basses pressions, ainsi que l'a déjà signalé Zouckermann (13), la chute de tension au moment de l'allumage du tube s'atténue et finit par disparaître ; si l'on opère dans une obscurité complète, on peut néanmoins déterminer une tension à partir de laquelle le tube émet une très faible lueur qui croît lorsque la tension augmente ; les mesures dans ce domaine sont assez délicates.

Description des réseaux de courbes. — Les réseaux de caractéristiques représentent les variations du potentiel explosif en fonction de la pression, pour différentes fréquences ; ils se rapportent à des tubes de même diamètre, $d_e = 3{,}65$ cm. et de longueurs différentes, soit 6,1 cm., 8 cm., 10 cm. et 14,9 cm. Dans cette première série d'expériences, le diamètre des électrodes 3,3 cm. est égal au diamètre intérieur des tubes.

De façon générale, les courbes sont analogues à celles décrites par H. Gutton pour des tubes de dimensions comparables et les complètent en quelques points. Avec le tube de 10 cm. (fig. 18), aux fréquences correspondant à des longueurs d'onde comprises entre 150 m. environ et 34 m., à mesure qu'on diminue la pression, le potentiel explosif commence par diminuer, passe par un minimum, puis, à une pression peu inférieure à celle du minimum, subit une très grande augmentation pour une très faible variation de la pression, ce qui se traduit sur les courbes par une portion presque verticale ; après cette discontinuité, le potentiel explosif croît rapidement lorsque la pression continue à décroître. La pression P correspondant à la variation brusque est d'autant plus faible et l'amplitude de la variation d'autant plus grande que l'onde est plus courte. Cette variation est telle que, sur des ondes inférieures à 65 m., il devenait impossible d'allumer le tube,

avec la puissance dont on disposait, en-dessous d'une valeur bien définie de la pression. Si l'on continue à diminuer λ, à partir d'une certaine longueur d'onde, la variation brusque disparaît ; les courbes

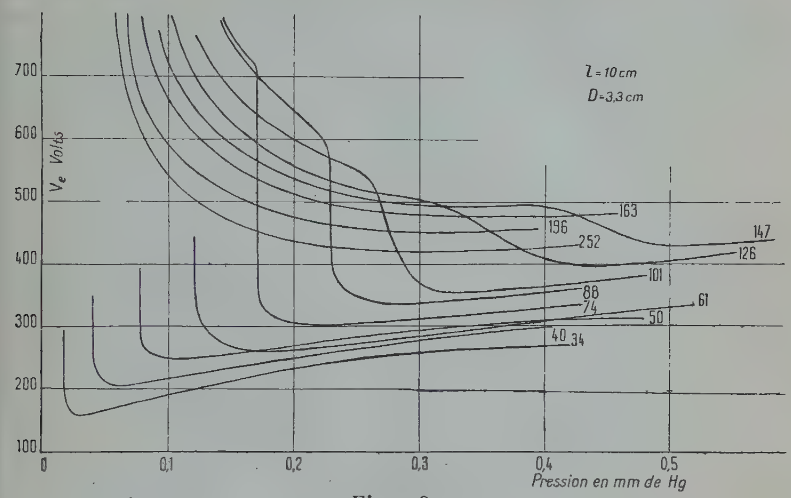


Fig. 18.

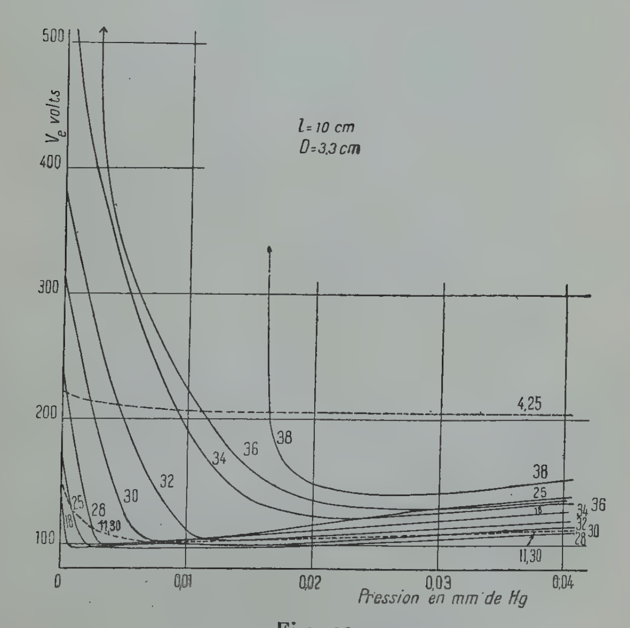


Fig. 19.

remontent très rapidement du côté des faibles pressions, mais on peut suivre cette remontée de façon continue (fig. 19). L'hydrogène étant débarrassé de la vapeur de mercure, toutes les courbes, en accord avec les résultats de Zouckermann, présentent ainsi un minimum que H. Gutton qui opérait en présence de vapeur de mercure n'avait pu observer aux très hautes fréquences.

Les mesures dans la zone de transition où disparaissent les varia-

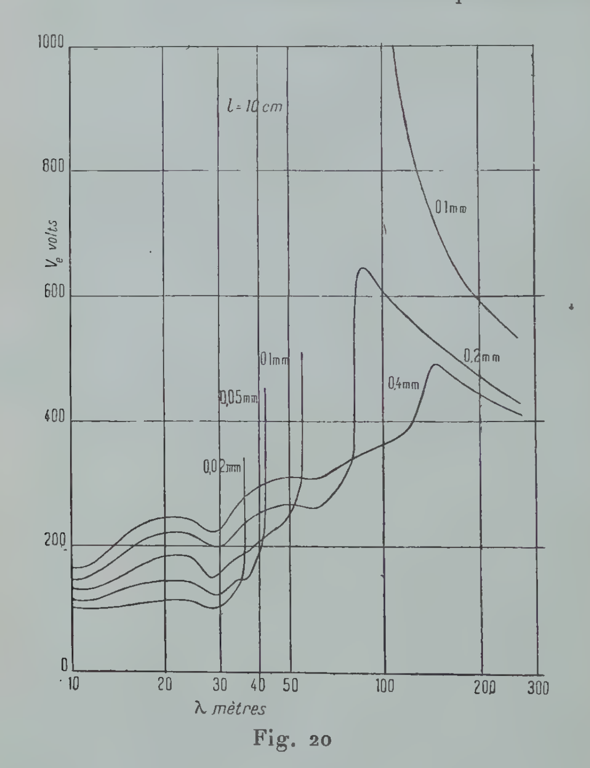
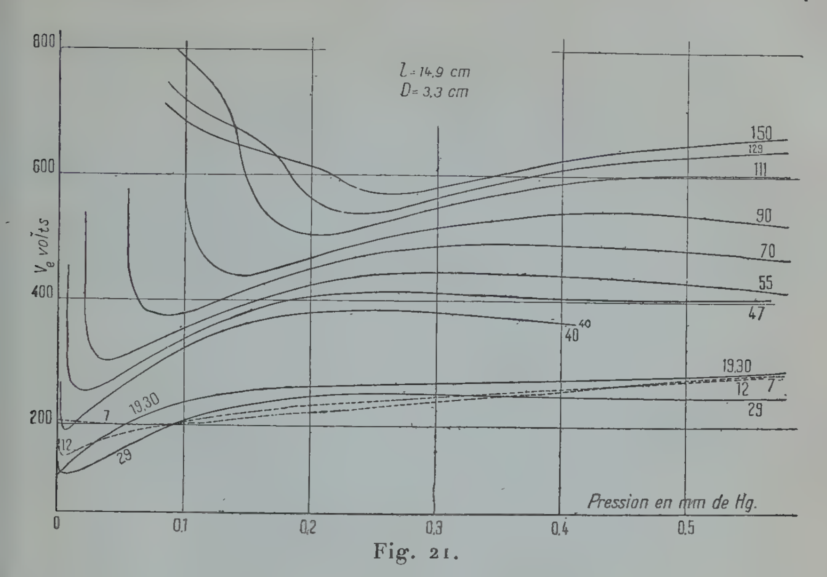


Fig. 20

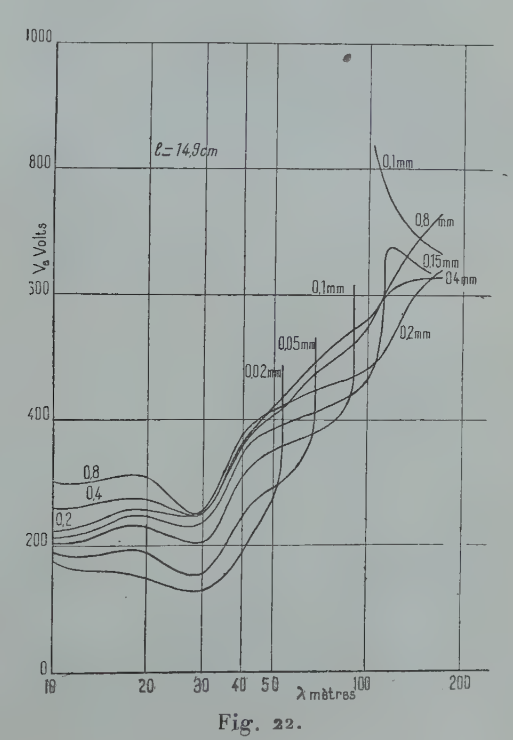
tions brusques présentent facilement des écarts notables d'une expérience à l'autre, surtout au voisinage du minimum du potentiel explosif. La fréquence limite n'est pas rigoureusement définie ; c'est ainsi que la série de mesures qui a fourni le réseau de la figure 18 montre une variation brusque sur l'onde de 34 m. alors que, sur la figure 19 où sont rassemblés les résultats de mesures ultérieures, c'est environ à 37 m. que se produit la modification dans l'allure des courbes. Je reviendrai sur cette question dans les chapitres suivants (p. 337 et 348).

Aux très courtes longueurs d'onde, $\lambda < 10$ m., le minimum du potentiel explosif reprend des valeurs plus grandes et les courbes se



l = 14.9 cm
D = 3.3 cm
V_e volts
Pression en mm de Hg.
150
129
111
90
70
55
47
40
19,30
12
7
29

Fig. 21.



l = 14,9cm
V_e Volts
λ mètres
0,1mm
0,8 mm
0,15mm
0,4mm
0,2mm
0,05mm
0,02mm
0,8
0,4
0,2

Fig. 22.

déplacent dans le sens des potentiels croissants à mesure que la fréquence augmente.

Au contraire, du côté des grandes ondes, $\lambda > 180$ m., on observe dans tout le domaine de pression utilisé une diminution du potentiel explosif lorsqu'on passe d'une certaine longueur d'onde à une autre plus grande. A partir du minimum, du côté des pressions croissantes, les courbes montent lentement, sans présenter d'anomalies.

Du réseau des courbes à fréquence constante, on déduit facilement le réseau des courbes à pression constante (fig. 20) ; celles-ci font bien ressortir pour chaque pression l'existence d'une fréquence critique

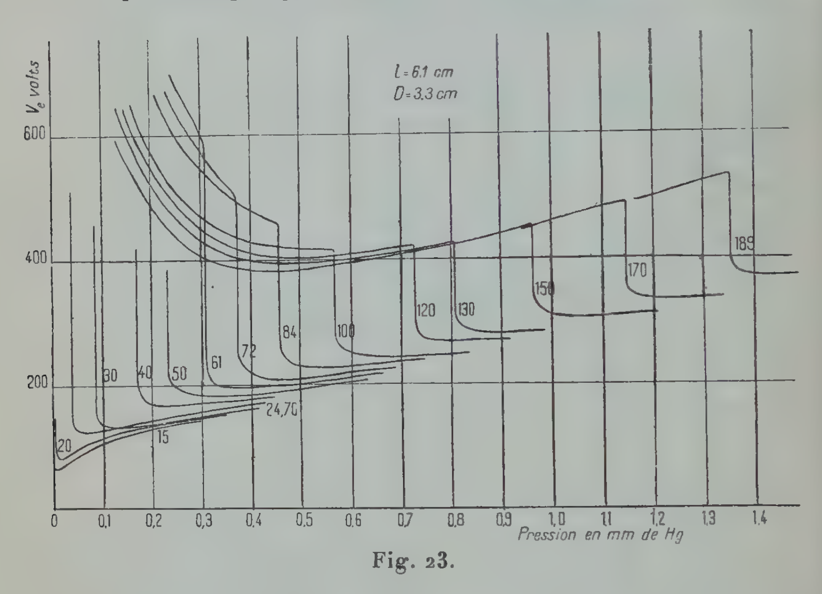
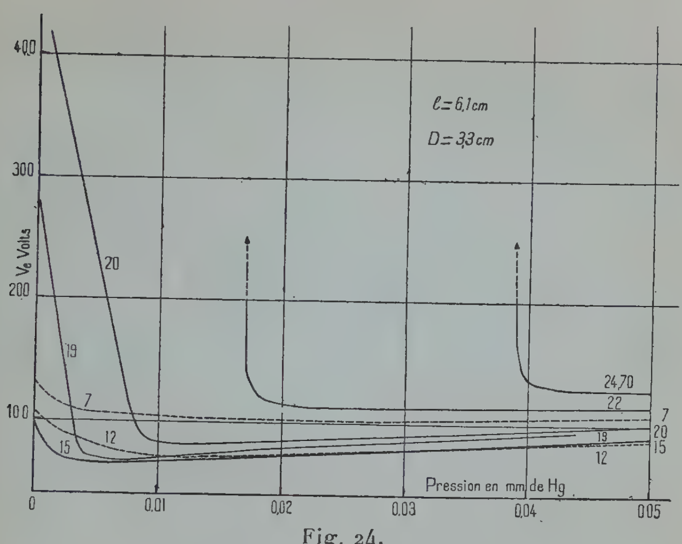


Fig. 23.

minimum en-dessous de laquelle il est pratiquement impossible aux faibles pressions d'allumer un tube donné.

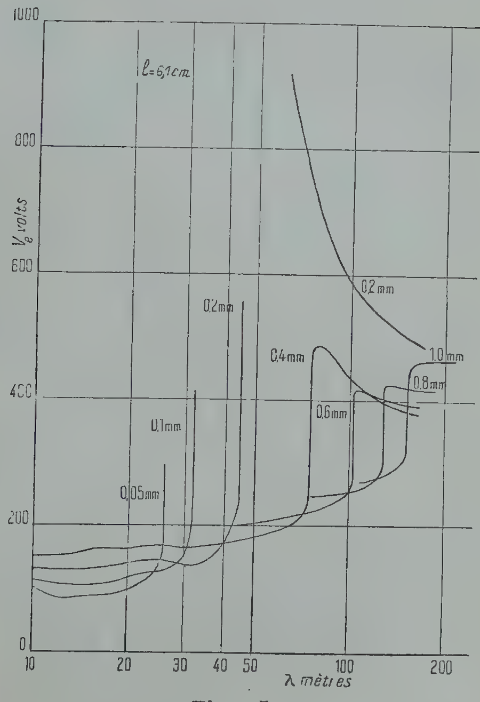
Le tube de 14,9 cm. donne des réseaux de courbes analogues aux précédents (fig. 21 et 22). Pour une même longueur d'onde, la pression correspondant à la variation brusque du potentiel explosif est plus basse que pour le tube de 10 cm.

Les réseaux relatifs au tube de 6,1 cm. montrent aussi des courbes semblables pour les plus courtes longueurs d'onde, avec des variations du potentiel explosif qui se produisent, à longueur d'onde égale, pour des pressions plus grandes que dans le tube de 10 cm. (fig. 23, 24, 25). Mais, quand la fréquence diminue, à partir d'ondes d'une centaine de mètres, un fait nouveau se manifeste (fig. 23) : au lieu d'une disparition progressive de la variation du potentiel explosif comme dans les



400
300
200
100
0
V_e Volts
$l = 6,1$ cm
$D = 3,3$ cm
20
19
7
12
15
24,70
22
7
20
19
15
12
Pression en mm de Hg
0,01
0,02
0,03
0,04
0,05

Fig. 24.



1000
800
600
400
200
0
V_e volts
$l = 6,1$ cm
0,2 mm
1,0 mm
0,8 mm
0,4 mm
0,6 mm
0,2 mm
0,1 mm
0,05 mm
10
20
30
40
50
100
200
λ mètres

Fig. 25.

tubes plus longs, on continue à observer des discontinuités du potentiel explosif dont l'amplitude dans le domaine étudié est sensiblement indépendante de la fréquence. Si l'on suit les courbes dans le sens des pressions croissantes, la discontinuité se produit sur une partie ascendante de la caractéristique, alors que les variations précédemment décrites intervenaient dans une région de décroissance du potentiel explosif ; les courbes obtenues dans ces conditions présentent donc deux minima ; les variations de potentiel sont très brusques, elles s'accomplissent pour une très faible variation de pression. En outre les courbes correspondant aux différentes fréquences se recouvrent sensiblement dans la région qui précède la chute de potentiel. L'allure de ces courbes permet de les rapprocher de celles données par Gill et Donaldson (15) dans le cas de la décharge transversale, obtenue en plaçant un tube de 20 cm. de longueur et 3,3 cm. de diamètre, rempli d'air sec, entre deux électrodes planes disposées parallèlement à l'axe du tube, vers le milieu de sa longueur ; le phénomène étudié est identique à celui que je décris. Dans le cas d'une décharge longitudinale excitée entre les mêmes électrodes percées de trous et enfilées sur le tube, de manière que leur distance fût la même que dans l'expérience précédente, les courbes obtenues par Gill et Donaldson ne présentaient plus deux minima, mais un seul, ainsi que cela se produit dans les tubes plus longs. Je reviendrai sur ces différences dans un autre chapitre. Des courbes montrant des variations brusques et même deux minima ont été publiées également par J. Thomson (16) et par Sherwood Githens (69).

La modification apportée à l'ensemble du réseau par le raccourcissement du tube de 10 cm. à 6 cm. est si profonde que j'ai cherché des termes intermédiaires et fait quelques mesures sur un tube de 8 cm. (fig. 34, D = 3,3 cm.). Les courbes montrent une atténuation progressive des variations du potentiel explosif lorsque la fréquence diminue ; mais on peut noter que les inflexions sur les courbes des ondes de 147 m., 171 m. et 193 m. se placent après un premier minimum au voisinage duquel les courbes sont d'ailleurs très aplaties.

Récemment, dans une courte note, Gill et Engel (70) ont décrit qualitativement des décharges excitées dans des ballons de différents diamètres, placés dans un champ de haute fréquence uniforme produit entre deux larges électrodes planes parallèles. Tous les caractères signalés à propos de ces décharges sont en parfait accord avec les observations relatives aux décharges dans les tubes.

Après cette description de l'ensemble des résultats expérimentaux, nous allons reprendre en détail dans les deux chapitres suivants les particularités importantes des courbes, c'est-à-dire les variations brusques du potentiel explosif d'une part et ses minima d'autre part. Auparavant il convient de décrire quelques aspects lumineux des

décharges susceptibles de fournir des renseignements intéressants pour l'interprétation des faits.

Aspects lumineux des décharges. — A l'instant où elle s'établit, la décharge revêt des aspects extrêmement variés selon la fréquence et la

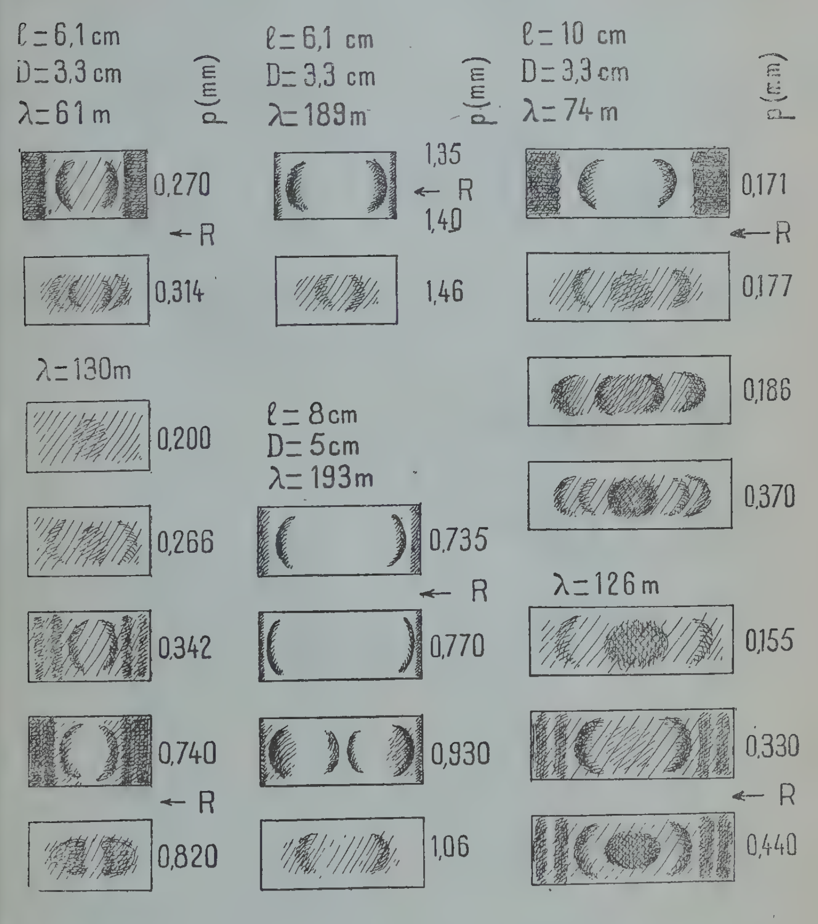


Fig. 26.

pression réalisées à ce moment. Les plus intéressants se rapportent aux caractéristiques à variations brusques. Reprenons le tube de 10 cm. (fig. 26) ; sur les ondes de 74 m. et 88 m., aux pressions inférieures à la pression P qui correspond à la chute de potentiel, la décharge,

d'aspect net, est obscure au milieu du tube et présente aux extrémités des couches brillantes ayant une certaine structure ; pour des pressions supérieures à P, elle prend un aspect flou, semble décollée des bouts

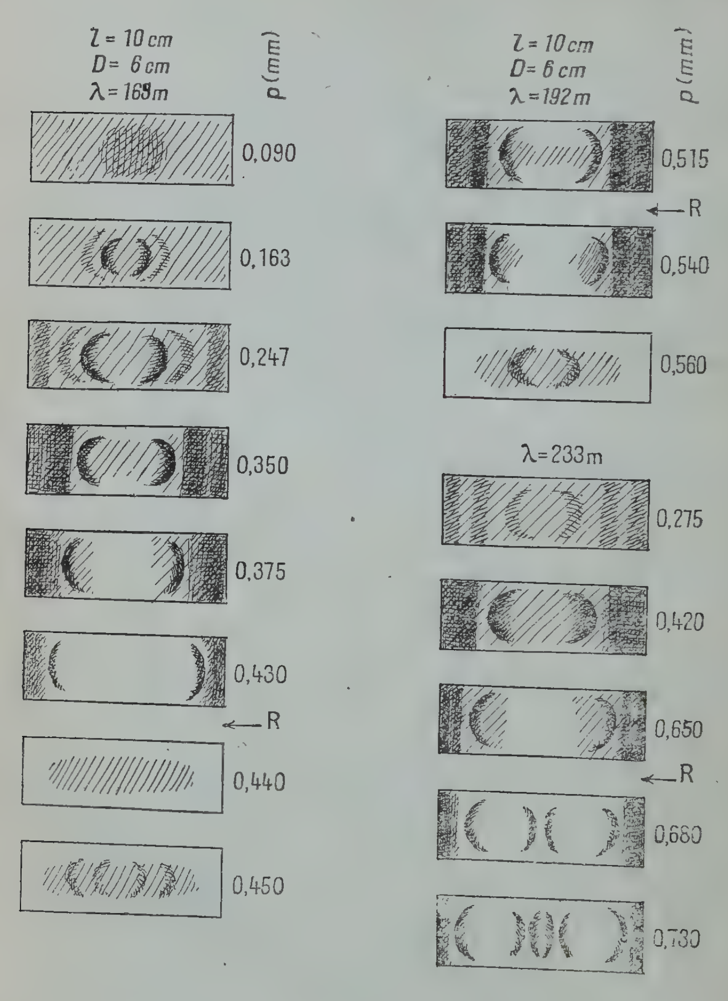


Fig. 27.

du tube et montre une nébulosité centrale qui évolue à mesure que la pression s'élève. Aux fréquences plus élevées, les observations, possibles seulement pour des pressions supérieures à la pression P, décèlent

des formes analogues avec nébulosité importante au milieu du tube et semblable évolution. Au contraire, sur les ondes plus longues, la variation s'amortit, le changement est moins marqué ; après la variation, les couches lumineuses des extrémités subsistent, mais il apparaît en plus une nébulosité centrale, bien visible pour 101 m. et 126 m., peu visible pour 147 m.

Avec le tube de 6,1 cm., on retrouve de 61 m. à 150 m. le changement d'aspect précédent : décollement de la décharge des extrémités du tube et passage d'une forme nette et brillante à une nébulosité floue ; il coïncide encore avec le saut de potentiel (fig. 27). Mais la coïncidence disparaît aux longueurs d'onde plus grandes ; sur 170 m., le passage à la forme floue se produit à une pression légèrement supérieure à celle de la chute de potentiel ; le décalage s'accentue sur l'onde de 189 m., l'écart des pressions correspondantes est d'environ 0,1 mm. Le tube de 10 cm. muni, comme nous le verrons plus tard, d'électrodes de diamètre 6 cm., donne des résultats analogues (fig. 27). Nous verrons plus loin l'importance de ces observations pour l'interprétation des phénomènes.

CHAPITRE VI

Étude des variations brusques du potentiel explosif.

Les descriptions précédentes ont fait apparaître deux genres de variations du potentiel. Pour la commodité de la rédaction, je rangerai celles qui ont été décrites par Gutton dans le groupe A et celles que Gill et Donaldson ont été les premiers à signaler dans le groupe B.

Conditions d'observation. — En opérant avec un tube de longueur 10 cm. et de diamètre extérieur 3 cm., donc de dimensions analogues à celles des tubes que j'ai employés, Zouckermann, sur une onde de 101 m., n'a pas trouvé d'anomalies dans l'allure de la courbe de potentiel explosif (13). Il opérait sur de l'hydrogène soigneusement purifié, mais la pureté du gaz à laquelle il attachait une grande importance n'est pas la cause de l'absence de sauts brusques.

C'est la forme et la disposition des électrodes qui ont une influence considérable sur la forme des courbes de potentiel explosif. Zouckermann utilisait des électrodes extérieures constituées par deux bagues de papier d'étain ou de clinquant, de 1 cm. de largeur, enroulées sur les extrémités du tube. J'ai donc essayé sur une onde de 101 m. de tracer la courbe du potentiel explosif de la décharge dans le tube de 6,1 cm., d'abord avec les électrodes planes de 33 mm. collées sur les

extrémités du tube, ensuite avec des électrodes annulaires en papier d'étain, larges de 1 cm., distantes de 3,4 cm., enroulées sur le tube comme dans les expériences de Zouckermann. (Par suite de l'impossibilité d'avoir de l'air liquide au moment où l'expérience a été réalisée, l'hydrogène n'était pas débarrassé de vapeur de mercure ; aussi les valeurs numériques avec les électrodes planes diffèrent un peu de celles qu'on déduirait des courbes de la figure 23). Les courbes correspondantes, reproduites sur la figure 28, diffèrent beaucoup l'une de l'autre. La valeur du potentiel minimum est plus petite entre électrodes annulaires qu'entre électrodes planes (140 volts au lieu de 236 volts),

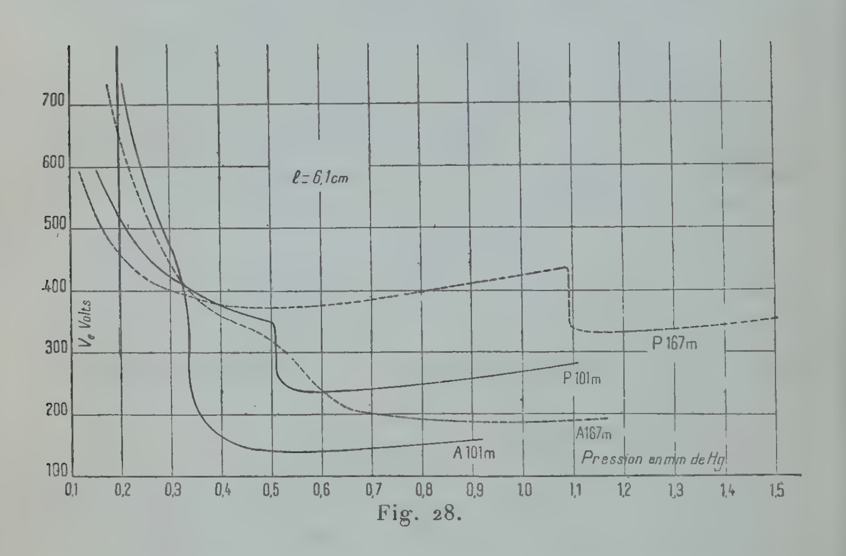


Fig. 28.

ce qu'on peut expliquer par la différence des distances entre électrodes ; toutefois aux faibles pressions la courbe A passe au-dessus de la courbe P. La différence essentielle réside dans l'absence de saut brusque du potentiel avec les électrodes annulaires ; si la courbe que j'ai obtenue présente encore un point d'inflexion à tangente sensiblement verticale pour une pression de l'ordre de 0,33 mm. et, au voisinage de cette pression, une remontée plus rapide qu'aux pressions plus faibles, on peut déterminer expérimentalement des points correspondant à toutes les valeurs du potentiel comprises entre 200 et 400 volts ; les mesures sont assez irrégulières dans cette région, mais il n'y a pas de discontinuité dans les valeurs mesurables. Les courbes relatives à l'onde de 167 m. montrent des variations analogues, la tangente d'inflexion sur la courbe A devenant oblique.

Je ne trouve donc plus de variations brusques lorsque j'emploie des

électrodes annulaires ; toutefois l'inflexion des courbes suggère que le phénomène, qui se manifeste nettement entre électrodes planes, n'a pas complètement disparu, mais qu'il est en quelque sorte amorti par la modification qu'apporte le changement d'électrodes à la distribution du champ.

Les expériences de Gill et Donaldson (15) montrent des faits analogues. Les courbes publiées mettent en évidence des variations brusques seulement dans le cas de la décharge transversale ; bien que les électrodes planes soient placées à la même distance dans le cas de la décharge longitudinale, comme elles sont perforées et enfilées sur le tube, la distribution du champ n'est plus celle qui est requise pour l'obtention des sauts de potentiel explosif.

J. Thomson, qui utilise des électrodes intérieures sous la forme de disques plans parallèles, observe aussi des sauts de potentiel (16).

Il semble donc que les variations brusques du potentiel explosif, qu'elles appartiennent à l'un ou l'autre groupe, ne se manifestent que si le gaz est compris entre deux électrodes planes parallèles, les particules électrisées du gaz pouvant se déplacer normalement aux électrodes par couches parallèles au plan des électrodes. Il est impossible pour l'instant de préciser davantage cette condition.

Domaine d'existence. — Considérons le réseau de courbes relatif au tube de 10 cm. Les variations du potentiel explosif, toutes du type A, existent pour les ondes comprises entre 34 m. et 147 m. Au delà de 160 m. environ, les courbes ne présentent plus d'inflexion. En dessous de 34 m., lorsqu'on diminue la pression à partir de celle qui correspond au potentiel explosif minimum, les courbes remontent très rapidement, mais cette croissance rapide du potentiel explosif ne semble pas présenter de discontinuité. Dans le tube de 15 cm., les variations brusques s'observent avec des ondes comprises entre 40 m. et 150 m. Pour ces tubes, l'existence des variations A paraît donc limitée à un domaine de fréquences bien défini, ces fréquences étant associées à un certain domaine de pressions.

Le tube de 6 cm. a aussi une limite inférieure qui correspond à une onde de 22 m. Du côté des ondes plus longues, aux variations A succèdent par un processus continu les variations B pour lesquelles je n'ai pas déterminé la limite supérieure des longueurs d'onde qui les produisent.

Relation entre la fréquence et la pression. — Si, au-dessus de 100 m. d'onde dans le tube de 10 cm., la variation de potentiel s'étale peu à peu en fonction de la pression, pour les ondes entre 34 m. et 100 m., elle se produit pour une variation de pression extrêmement petite.

Voici, à titre d'exemple, les résultats des mesures faites sur l'onde de 74 m. au voisinage du saut de potentiel explosif :

p (mm)	Valeur du potentiel explosif
0,184 0,179 0,177 0,176 0,174	L'illumination du tube se produit toujours pour une d. d. p. de l'ordre de 325 volts.
0,171 0,170 0,167 0,164	Le premier allumage ne peut se faire qu'à tension élevée, voisine de 700 volts. Le tube éteint peut être rallumé tout de suite à basse tension. En le laissant reposer un peu, on retrouve la valeur à tension élevée.
0,160 0,155 0,151	L'illumination a lieu seulement à tension élevée.

J'ajoute que ces mesures ont été faites dans un ordre quelconque et non par variation régulière de la pression.

On peut donc considérer que la pression P correspondant à la variation de potentiel est bien déterminée, à quelques millièmes de millimètre de mercure près. Le tableau II donne, pour chacun des tubes utilisés, les valeurs de P correspondant aux différentes longueurs d'onde λ.

TABLEAU II

Tube de 6,1 cm.		Tube de 10 cm.		Tube de 14,9 cm.	
λ (m.)	P (mm.)	λ (m.)	P (mm.)	λ (m.)	P (mm.)
22	0,017	34	0,018	40	0,0027
24,7	0,039	40	0,041	47	0,008
30	0,087	50	0,077	55	0,021
40	0,171	61	0,120	70	0,054
50	0,235	74	0,170	90	0,100
61	0,310	88	0,230	111	0,146
72	0,375	101	0,275	129	0,185
84	0,460	126	0,375	150	0,230
100	0,570	147	0,450		
120	0,730				
130	0,810				
150	0,965				
170	1,147				
189	1,355				

Il est intéressant de rechercher s'il existe une relation simple entre la pression P et la longueur d'onde excitatrice λ. J'ai tracé pour les trois tubes les courbes des variations de λ en fonction de P (fig. 29). On voit que les points obtenus avec les tubes de 10 cm. et 15 cm. se placent de façon satisfaisante sur des droites (courbes *b* et *c*).

Ce résultat appelle toutefois une remarque importante à cause des

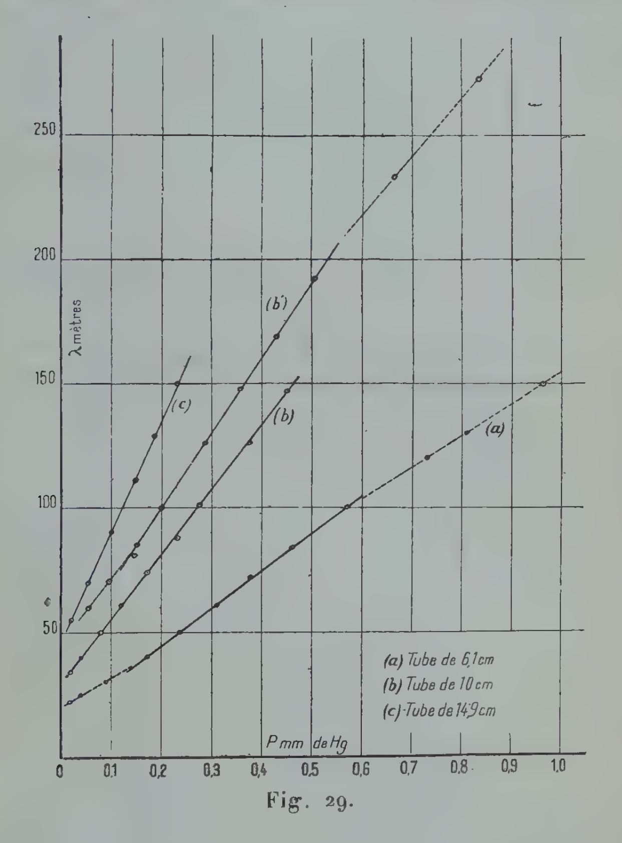


Fig. 29.

difficultés signalées p. 326. Une première suite de mesures entre 250 m. et 34 m. a fourni la courbe (*b*). Utilisant ensuite des fréquences plus élevées, j'ai dû multiplier les mesures entre 30 m. et 50 m. par suite de l'irrégularité des résultats aux pressions inférieures à 0,1 mm., tant pour la valeur du potentiel explosif que pour la position de la remontée des courbes. C'est ainsi que l'onde de 34 m. a donné soit une variation brusque, soit une remontée progressive; sur 40 m., la pression P a varié de 0,041 mm. à 0,027 mm. Mais en reprenant quelques mesures sur des ondes plus longues, j'ai constaté que les causes d'instabilité

ont une influence de plus en plus réduite à mesure que la longueur d'onde augmente ; avec les ondes de 61 m. et 74 m., les divers résultats s'accordaient. Donc des écarts sont possibles au début de la courbe, mais dans l'ensemble la relation linéaire entre P et λ groupe bien les résultats.

Avec le tube de 6,1 cm., cette relation linéaire est vérifiée pour les ondes comprises entre 35 m et 100 m. ; vers les ondes plus courtes, les points s'écartent nettement de la droite ainsi déterminée. Pour les longueurs d'onde supérieures à 100 m., les variations de type B apparaissent et la pente de la courbe diminue légèrement. Des mesures ultérieures sur le tube de 10 cm. muni d'électrodes de 60 mm. donnent des résultats analogues (fig. 29, courbe *b'*), qui suggèrent une loi plus générale, dont la loi linéaire ne serait qu'une approximation valable seulement dans un domaine déterminé.

Les droites relatives aux trois tubes coupent l'axe des pressions en des points assez voisins, d'abscisse négative p_0 ; les valeurs de p_0 sont respectivement — 0,103 mm., — 0,117 mm. et — 0,100 mm. pour les tubes de 14,9 cm., 10 cm. et 6,1 cm.

Influence de la longueur du tube. — Si l'on compare les résultats obtenus avec les différents tubes, on voit que, sous une pression déter-

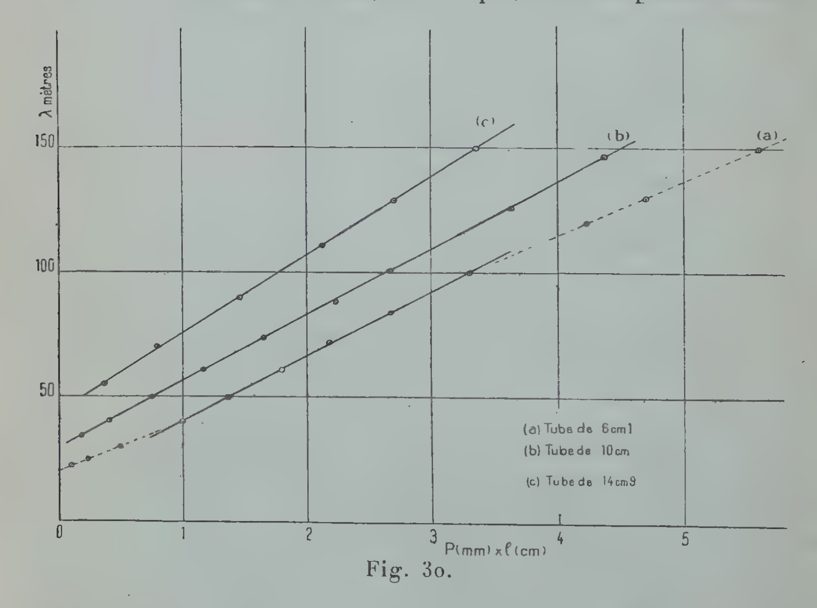


Fig. 30.

minée, la longueur d'onde λ pour laquelle le saut de potentiel explosif se produit croît en même temps que la longueur de la décharge *l*, sans qu'il y ait proportionnalité entre *l* et λ.

Cependant, si l'on trace les courbes de λ en fonction du produit Pl, les pentes des droites obtenues sont assez voisines (fig. 30). Les valeurs des rapports :

$$\frac{1}{l}\frac{\Delta\lambda}{\Delta P}=\frac{1}{l}\frac{\lambda}{P-p_0},$$

pour les tubes de 14,9 cm., 10 cm. et 6,1 cm. (en se limitant aux longueurs d'onde qui donnent une variation linéaire de λ en fonction de P) ont respectivement pour valeurs 3 025, 2 670 et 2 615, λ et l étant exprimés en centimètres et P en millimètres de mercure. Donc, une

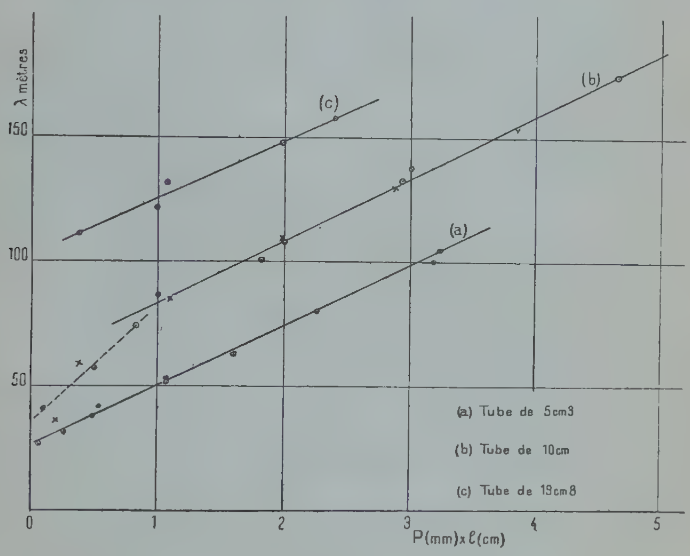


Fig. 31.

variation déterminée du produit Pl correspond sensiblement à une même variation de la longueur d'onde λ associée à P.

J'ai examiné à ce point de vue les réseaux de courbes à fréquence constante et à pression constante de H. Gutton et j'en ai déduit les courbes de la figure 31. Pour les trois tubes, elles conduisent à des résultats semblables aux miens et la pente des droites est très voisine de celles que je détermine dans mes expériences.

Cette constatation n'est pas sans intérêt si l'on se rappelle la loi de Paschen qui régit la décharge sous tension continue : dans un gaz déterminé, la valeur du potentiel explosif est fixée par la valeur du produit pl de la pression du gaz par la longueur de la décharge. La condition requise pour l'allumage de la décharge dépend uniquement du produit pl. Sous une forme différente, c'est encore le produit de la

pression du gaz par la longueur de la décharge qui paraît fixer certains caractères de la décharge en haute fréquence ; mais il ne suffit pas pour déterminer le potentiel explosif dont la valeur dépend de causes plus complexes.

Ainsi, dans la décharge sous tension continue, si l'on connaît la courbe du potentiel explosif en fonction de la pression pour une distance donnée des électrodes, on en déduit par application de la loi de Paschen les courbes relatives à des distances différentes des électrodes; il est également facile d'obtenir la courbe du potentiel explosif en fonction de la longueur de la décharge sous une pression déterminée. En haute fréquence, il n'en est plus de même ; à fréquence constante, on ne peut passer simplement de la caractéristique en fonction de la pression correspondant à une longueur de décharge à celle correspondant à une autre longueur. La caractéristique en fonction de la longueur de la décharge, à fréquence et pression constantes, n'a pas davantage une allure simple et dépend de la pression choisie. C. Gutton et G. Beauvais ont fait directement des mesures (51), en fonction de la distance des électrodes, non pas du potentiel explosif, mais du potentiel d'extinction qui donne des résultats analogues ; ils opéraient à fréquence constante, sur des ondes comprises entre 22 m. et 5,25 m., sous une pression constante, celle de la vapeur de mercure à la température du laboratoire, dans un tube vertical dont l'une des électrodes était formée par du mercure qui s'élevait à un niveau variable et limitait ainsi une colonne de gaz plus ou moins longue. Pour une fréquence donnée, à mesure que l'écart des électrodes augmente, après un premier minimum, le potentiel explosif croît, passe par un maximum, puis décroît rapidement, présente un second minimum et croît de nouveau.

Influence du diamètre des électrodes. — Nous avons vu que des variations de type B apparaissaient dans le tube de 6 cm. Or le diamètre des électrodes utilisées pour les différents tubes était égal au diamètre commun des tubes. Si le tube est court, le champ électrique à un instant donné entre électrodes planes voisines est sensiblement uniforme ; mais à mesure que le tube s'allonge, la distribution se modifie ; les régions où le champ produit par les charges des électrodes est intense se resserrent au voisinage des électrodes ; l'aspect des phénomènes doit donc dépendre du rapport du diamètre des électrodes à la longueur du tube.

Au lieu d'opérer avec des électrodes de diamètre constant et de raccourcir le tube, on peut espérer obtenir des variations analogues en gardant un tube de longueur donnée, muni d'électrodes de plus grand diamètre. J'ai donc repris les expériences avec le tube de 10 cm. et des électrodes ayant successivement 4 cm., 5 cm., 6 cm. et 10 cm. de diamètre. Ces électrodes collées sur les faces planes des extrémités étaient toujours centrées sur l'axe du tube.

Les résultats obtenus sont représentés par les courbes de la figure 32. On voit apparaître effectivement des variations de type B d'autant plus importantes que le diamètre des électrodes est plus grand. Les transitions s'observent aisément sur les courbes. Pour une fréquence donnée, lorsque le diamètre des électrodes augmente, l'amplitude de la variation de potentiel croît, cette variation se produit dans un intervalle de

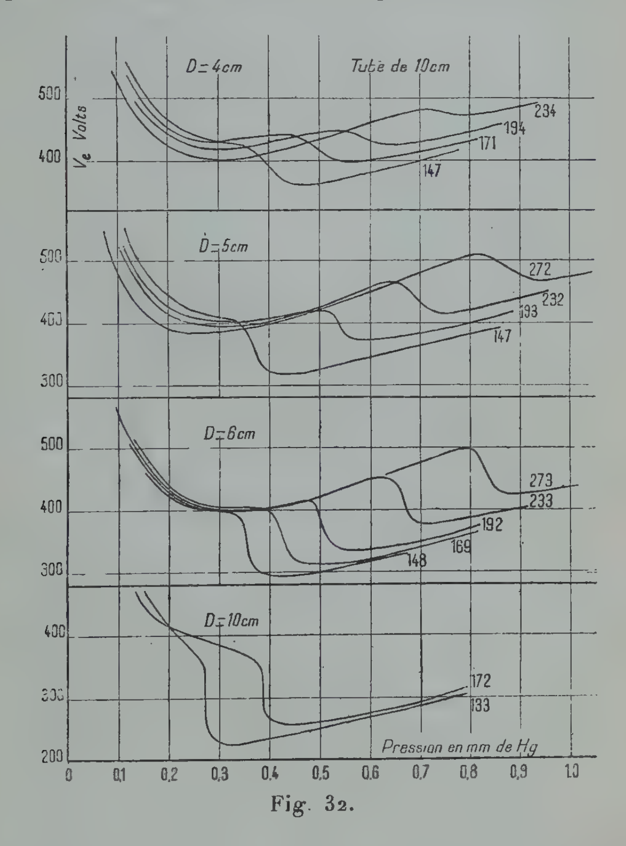


Fig. 32.

pressions plus réduit et la valeur moyenne de la pression correspondante se déplace un peu du côté des pressions plus faibles ; enfin le premier minimum devient le même pour toutes les fréquences inférieures à une certaine valeur et les courbes se confondent sur une partie de leur tracé. La figure 33 montre le passage des variations A aux variations B avec les électrodes de 6 cm.

Quelques mesures sur le tube de 8 cm., muni successivement d'électrodes de diamètre 3,3 cm., 4 cm., 5 cm., ont donné des résultats analogues ainsi qu'en témoignent les courbes de la figure 34.

Si l'on compare ce qui se passe pour les différents tubes, on peut dire que les variations du groupe B existent de façon nette lorsque le diamètre des électrodes atteint au moins la moitié de la longueur du tube. Dans les expériences de Gill et Donalson les électrodes étaient plus larges que le diamètre du tube ; celles utilisées par J. Thomson, de 8 cm. de diamètre, étaient distantes de 2,58 cm.

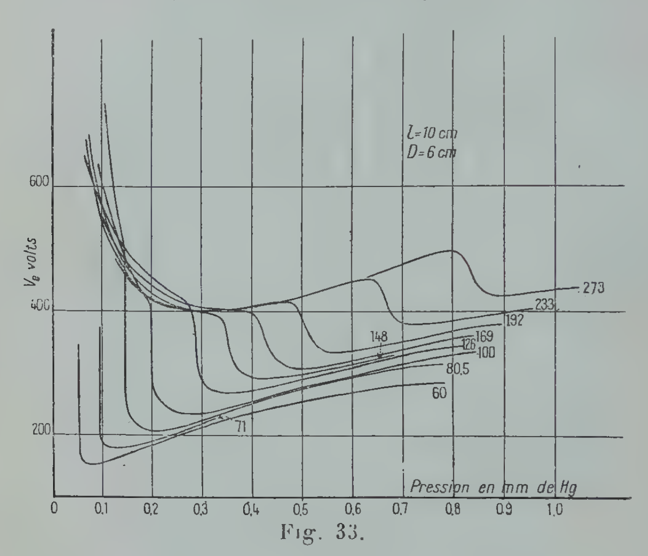


Fig. 33.

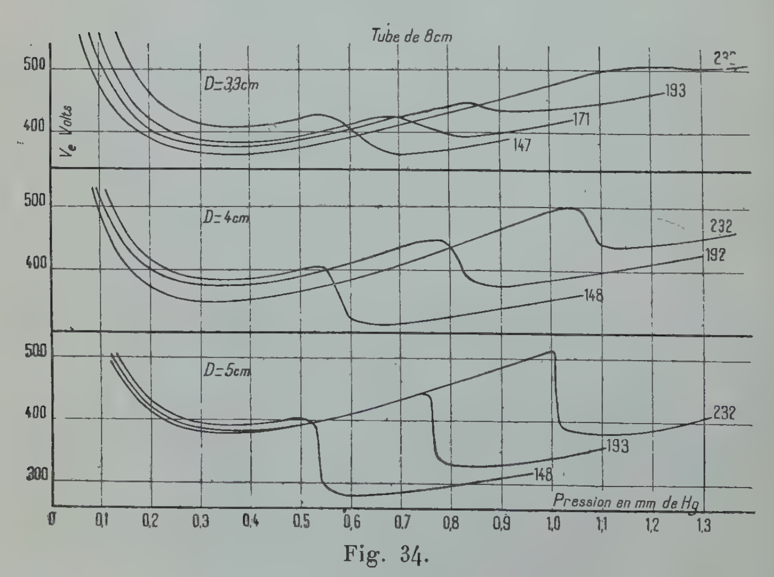


Fig. 34.

En résumé, si la disposition des électrodes paraît être la condition d'existence des variations étudiées, c'est leur distance comparée à leurs dimensions, et par conséquent l'uniformité plus ou moins parfaite du champ dans lequel est placé le gaz, qui fixerait le type de ces variations.

Amplitude des variations de potentiel. — 1° *Variations A.* — Sur le réseau des courbes relatives au tube de 10 cm., on voit que l'amplitude des variations de potentiel est d'autant plus importante que la fréquence est plus élevée. J'ai relevé les valeurs du saut de potentiel se rapportant à quelques longueurs d'onde ; il faut bien limiter la lecture à la variation rapide de la tension, ce qui est facile sur les ondes de 74 m., 88 m. et 101 m., pour lesquelles cette variation est brusque ; sur les ondes de 126 m. et 147 m., l'inclinaison des courbes rend les lectures plus incertaines. En dessous de l'onde de 74 m., la variation est si grande que la puissance assez faible de l'oscillateur ne permettait pas de rallumer le tube du côté des basses pressions.

Les valeurs numériques inscrites dans le tableau III montrent que, dans le domaine étudié, l'amplitude de la variation de potentiel est inversement proportionnelle au cube de la pression correspondante P corrigée de la pression à l'origine p_0 déterminée précédemment. On a la relation :

$$(P - p_0)^3 . \Delta V = C^{te}.$$

TABLEAU III

Tube de 10 cm. — $p_0 = -0,117$ mm.			
λ (m.)	ΔV (volts)	P (mm.)	$(P - p_0)^3 . \Delta V$
147	44	0,450	8,01
126	68	0,375	8,09
101	130	0,275	7,83
88	190	0,230	7,94
74	340	0,170	8,04

Il est impossible de relever des valeurs sur le réseau du tube de 14,9 cm. et les nombres relatifs au tube de 6,1 cm. ne permettent pas de façon satisfaisante de contrôler l'exactitude de cette relation. Les produits (tableau IV) correspondant aux ondes de 61 m. et 72 m. ont sensiblement même valeur. Sur les ondes de 84 m., et 100 m., leur valeur croît rapidement ; mais c'est la région de passage des variations A aux variations B. Sur l'onde de 50 m., si l'on admet la valeur 25

de la constante, on calcule pour ΔV une valeur de 660 volts environ ; expérimentalement, la variation possible de 420 volts, inférieure à cette valeur, ne permettait pas de rallumer le tube.

Tableau IV

Tube de 6,1 cm. — $p_0 = -0{,}100$ mm.			
λ (m)	ΔV (volts)	P (mm.)	$(P - p_0)^3 . \Delta V$
100	136	0,570	40,9
84	200	0,460	35,0
72	240	0,375	25,7
61	360	0,310	24,8
50	660 (calc)	0,235	25 (valeur admise)

2° *Variations B.* — Au delà de 100 m. de longueur d'onde, avec le tube de 6,1 cm., l'amplitude du saut de potentiel varie peu en fonction de la pression (tableau V) ; ce caractère différencie ces variations des précédentes [1].

Tableau V

Tube de 6,1 cm.		
λ (m)	ΔV (volts)	P (mm.)
100	136	0,570
120	130	0,730
130	116	0,810
150	124	0,967
170	128	1,147
189	128	1,355

(1) Alors qu'une modification dans la composition du résonateur accordé auquel est relié le tube n'a pas d'influence sensible sur les variations de type A, des mesures en cours semblent indiquer que l'amplitude des variations B dépend en réalité du rapport de la self à la capacité du résonateur, sans que la pression P subisse de déplacement notable.

CHAPITRE VII

Etude des minima du potentiel explosif.

Minima ne dépendant pas de la fréquence. — Parmi les courbes de variation du potentiel explosif en fonction de la pression, il est intéressant d'étudier en premier lieu celles qui présentent deux minima ; en effet, le minimum qui se produit à la pression la plus faible semble comparable au minimum des courbes de Paschen sous tension continue et c'est de part et d'autre de ce minimum que se rangent les deux groupes de variations du potentiel explosif.

1° Les anciennes mesures de Paschen, de Strutt et de Carr ont montré que, dans la décharge sous tension continue, le minimum du potentiel explosif se produit pour une pression inversement proportionnelle à la longueur de la décharge et garde une valeur constante indépendante de cette longueur. Ces caractères se retrouvent pour le premier minimum des courbes établies en haute fréquence. En effet : *a*) dans un tube de longueur déterminée, pour toutes les longueurs d'onde convenables, ce premier minimum s'observe sensiblement à la même pression, quelles que soient les dimensions des électrodes ; *b*) si l'on augmente la longueur du tube, le minimum est obtenu à pression plus faible et le produit lp_m est constant, ainsi que le montrent les mesures rapportées dans le tableau VI ; sous tension continue, avec l'hydrogène, le produit lp_m a pour valeur 1,15 ; *c*) enfin au voisinage de ce minimum, la valeur du potentiel explosif varie très peu en fonction de la fréquence, des dimensions des électrodes et de la longueur du tube ; étant donné le nombre de variables qui interviennent dans les expériences et les erreurs possibles, on peut considérer que, dans un gaz donné, la valeur du premier minimum du potentiel explosif est bien déterminée. Dans l'hydrogène, sa valeur efficace est voisine de 380 volts ; dans l'air, les courbes de Gill et Donaldson indiquent une valeur efficace de 500 volts environ. En admettant des oscillations sinusoïdales, les valeurs des amplitudes des tensions appliquées sont respectivement de 536 volts et 700 volts. Il est remarquable de noter que, sous tension continue, les valeurs correspondantes du potentiel explosif minimum sont 270 volts pour l'hydrogène et 330 à 350 volts pour l'air, c'est-à-dire les moitiés des valeurs précédentes.

Tableau VI

l (cm.)	p_m (mm.)	lp_m
6,1	0,50	3,05
8,0	0,40	3,20
10,0	0,31	3,10

Que ce soit l'amplitude du champ alternatif qu'il importe de comparer à la valeur du champ constant qui produit des effets analogues, ce fait a déjà été souligné par différents auteurs. Hulburt (6) comparant la décharge sous tension continue à la décharge aux fréquences radioélectriques (λ variant de 70 m. à 3 000 m.) trouve sous certaines conditions que la valeur du potentiel explosif sous tension continue est la même que celle de l'amplitude du potentiel explosif en haute fréquence.

2° Le second minimum des courbes se place sur les graphiques dans une suite qui comprend également les minima des courbes à un seul minimum. Nous étudierons donc l'ensemble des résultats, que les minima succèdent à des variations de type A ou de type B.

Minima dépendant de la fréquence. — Les valeurs du potentiel V_m ainsi que celles des pressions p_m correspondantes dépendent pour cette seconde catégorie de minima de la fréquence utilisée ; elles sont inscrites dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Tube de 6,1 cm.			Tube de 10 cm.			Tube de 14,9 cm.		
λ (m.)	V_m (V.)	p_m (mm.)	λ (m.)	V_m (V.)	p_m (mm.)	λ (m.)	V_m (V.)	p_m (mm.)
7	102	0,025	4,25	198	0,10	7	200	0,010 ?
12	70	0,014	11,30	100	0,009	12	150	0,005
15	66	0,006	18	98	< 0,001	19,30	122	0,003
19	68	0,008	25	98	0,0035	29	120	0,004
20	83	0,011	28	98	0,007	40	192	0,007
22	110	0,032	30	110	0,020	47	253	0,020
24,7	126	0,07	32	112	0,020	55	302	0,038
30	132	0,14	34	158	0,028	70	376	0,085
40	168	0,24	40	204	0,06	90	440	0,145
50	182	0,33	50	250	0,11	111	506	0,210
61	197	0,39	61	258	0,175	129	544	0,240
72	210	0,47	74	304	0,23	150	572	0,260
84	228	0,56	88	337	0,29			
100	246	0,70	101	356	0,33			
120	270	0,82	126	400	0,44			
130	280	0,92	147	430	0,51			
150	306	1,07						
170	336	?						

Afin de suivre aisément l'allure des phénomènes, j'ai tracé simultanément les courbes qui représentent, en fonction de la longueur d'onde excitatrice, les variations de V_m et de p_m (fig. 35). Le sens de variation de ces deux grandeurs est le même. Lorsque la fréquence de l'excita-

tion diminue, le potentiel explosif minimum est atteint pour une pression de plus en plus faible et sa valeur décroît rapidement ; puis il garde une valeur constante dans un intervalle de fréquences plus ou moins grand selon le tube, tandis que la pression passe par un minimum ; ensuite il croît, en même temps que la pression correspondante s'élève. Toutefois si la fréquence diminue encore, des réseaux de caracté-

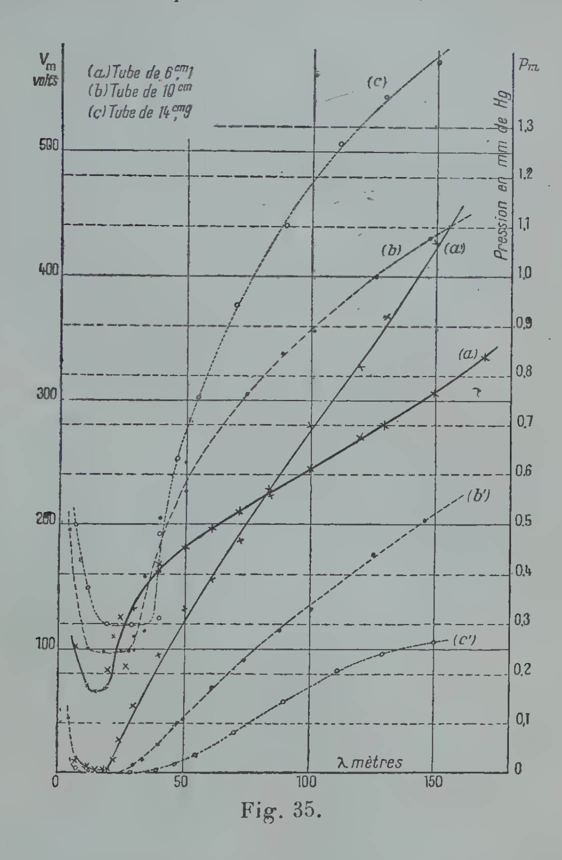


Fig. 35.

ristiques donnés par H. Gutton, on déduit que les courbes de V_m et de p_m passent par un maximum ; des mesures de Hiedemann sur l'hydrogène (8), pour des longueurs d'onde variant de 110 m. à 1 100 m., montrent également une décroissance du minimum du potentiel explosif à mesure que la longueur d'onde augmente, résultat qui avait d'ailleurs paru anormal à Hiedemann en raison des travaux antérieurs de C. Gutton et de Kirchner. Enfin il faut remarquer que si, dans la plupart des mesures publiées, le parallélisme entre les variations de V_m

et de p_m s'observe aisément, il ne représente pas cependant une règle générale.

Les valeurs du minimum de V_m sont de 120, 98 et 66 volts pour les tubes de 14,9 cm., 10 cm. et 6,1 cm. Les pressions correspondantes sont très faibles, de l'ordre de quelques millièmes de millimètre de mercure. Au delà du minimum, le début de la partie ascendante de la courbe du potentiel minimum coïncide à peu près avec l'apparition des variations brusques du potentiel explosif (voir également la figure 36).

C'est précisément la région des mesures irrégulières. La variation du potentiel explosif minimum y est très rapide et, pour une longueur d'onde donnée, la valeur de V_m subit de grandes fluctuations au cours des mesures, en même temps que la remontée des caractéristiques se déplace en fonction de la pression (voir p. 326). Avec le tube de 10 cm., sur 40 m., V_m a varié entre 132 et 204 volts ; sur 34 m., entre 114 et 158 volts ; par contre sur 30 m., alors que la caractéristique a subi des déplacements notables, p_m passant de 0,02 mm. à 0,01 mm., V_m n'a varié que de 98 à 110 volts, mais on est au voisinage du plateau de la courbe de variation de V_m. Sur 61 m. et 74 m., après excitation de décharges dans des conditions très différentes, la valeur de V_m n'a pas changé. Il existe donc une région où de faibles variations des paramètres en jeu semblent entraîner des changements importants dans les conditions d'amorçage de la décharge. D'autre part, dans toutes les questions de décharges, on admet que l'état de la paroi du tube a une grande influence ; or, il est difficile de faire jaillir de nombreuses décharges dans des conditions très différentes sans amener des modifications de cet état. En particulier, les décharges aux très hautes fréquences qui permettent d'illuminer le tube sous des pressions très réduites (0,0001 mm. de mercure), souvent avec fluorescence de la paroi, modifient certainement l'état du tube. Toutefois la constance des résultats sur certaines longueurs d'onde semble montrer que ces modifications n'ont pas une très grande importance ; leurs répercussions doivent être plus sensibles dans la zone de susceptibilité de la décharge, mais les irrégularités observées doivent surtout tenir aux caractères essentiels des phénomènes de la décharge.

J'indiquerai en terminant qu'au point de vue quantitatif, à partir du minimum des courbes, la remontée du potentiel explosif minimum en fonction de la longueur d'onde se fait sensiblement suivant une loi parabolique. Si l'on appelle V_0 le minimum de V_m et Λ une longueur d'onde convenablement choisie pour chaque tube, une relation de la forme $(V_m - V_0)^2/(\lambda - \Lambda) = C^{te}$ se vérifie assez bien. Les résultats des calculs sont rassemblés dans le tableau VIII. Quand λ est voisin de Λ, une petite erreur absolue sur Λ entraîne naturellement une erreur relative importante sur le quotient.

Tableau VIII

Tube de 6,1 cm.		Tube de 10 cm.		Tube de 14,9 cm.	
$V_0 = 66$ V. $\Lambda = 19$ m.		$V_0 = 98$ V. $\Lambda = 30$ m.		$V_0 = 120$ V. $\Lambda = 38$ m.	
λ (m.)	$\frac{(V_m - V_0)^2}{\lambda - \Lambda}$	λ (m.)	$\frac{(V_m - V_0)^2}{\lambda - \Lambda}$	λ (m.)	$\frac{(V_m - V_0)^2}{\lambda - \Lambda}$
30	395	40	1 120	47	1 970
40	495	50	1 155	55	1 950
50	435	61	826	70	2 040
61	409	74	966	90	1 970
72	392	88	986	111	2 040
84	404	101	938	129	1 975
100	400	126	950	150	1 830
120	413	147	942		
130	413				
150	440				
170	483				

Je tiens d'ailleurs à noter qu'il ne m'est pas possible à l'heure actuelle d'interpréter les différentes relations numériques déduites de mes résultats expérimentaux. Il se peut qu'elles n'aient pas une valeur absolue ; je les donne néanmoins car elles apporteront peut-être une contribution à une théorie future de phénomènes encore très obscurs.

CHAPITRE VIII

Discussion des résultats.

I. — Décharges aux basses pressions

Sous la pression de 1/1 000 de millimètre de mercure, le libre parcours moyen d'un électron dans l'hydrogène, calculé par la théorie cinétique, est de 81,7 cm. (52), donc bien supérieur aux longueurs des tubes utilisés. Il devient égal à la longueur intérieure l_i de chaque tube pour une pression ϖ qu'on calcule facilement si l'on admet qu'il varie en raison inverse de la pression. Les valeurs obtenues figurent dans le tableau IX.

Sur des longueurs d'onde convenables, la décharge peut être excitée sous des pressions inférieures à la pression ϖ. Les électrons peuvent alors effectuer, dans la direction de l'axe des tubes, des déplacements

de grande amplitude qui seront gênés par les dimensions des tubes à décharge, avant d'être limités par les chocs contre les molécules.

D'autre part, au moment de l'allumage de la décharge aux très faibles pressions, les densités électroniques semblent devoir être toujours faibles, de sorte que le champ dû aux charges des électrodes est peu perturbé par les charges d'espace.

Mouvement d'un électron libre dans un champ uniforme à chaque instant. — Le calcul simple a été proposé par Kirchner (7) qui l'a partiellement traité, et repris de façon plus ou moins complète par divers auteurs, entre autres Brasefield (9 et 54), Hiedemann (55), J. Thomson (56 et 57), Zouckermann (13), von Hippel (64).

Considérons un électron entièrement libre, de vitesse initiale supposée négligeable, soumis à un champ alternatif d'amplitude E supposé uniforme à chaque instant. Au moment où l'électron sans vitesse est pris par le champ, celui-ci a une valeur quelconque; nous écrirons donc l'équation de son mouvement sous la forme :

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = - e\mathrm{E} \sin(\omega t + \varphi);$$

la valeur du champ à l'instant origine est E sin φ.

Deux intégrations successives donnent les valeurs de la vitesse u de l'électron et de son élongation x rapportée à sa position de départ, soit :

$$u = \frac{e\mathrm{E}}{m\omega}[\cos(\omega t + \varphi) - \cos\varphi],$$

$$x = \frac{e\mathrm{E}}{m\omega^2}[\sin(\omega t + \varphi) - \sin\varphi] - \frac{e\mathrm{E}}{m\omega} t \cos\varphi.$$

Cette dernière expression montre qu'il est exceptionnel que le mouvement se réduise à une simple oscillation; cela n'a lieu que si $\cos\varphi = 0$.

La considération d'une vitesse initiale non nulle donnerait une relation tout à fait générale; elle semble s'imposer dans l'interprétation de certaines décharges sous l'action de champs faibles. La grandeur de la vitesse acquise par un électron est due à l'action du champ, mais sa direction peut être modifiée par un choc élastique sur une molécule du gaz; à partir de cet instant, c'est un nouveau mouvement qui commence pour l'électron, avec vitesse initiale, et qui lui permet d'acquérir une vitesse plus grande qu'en l'absence de choc si la direction de la vitesse initiale est convenable. Ce mécanisme a été suggéré par Penning (58); Hiedemann (55) l'a aussi indiqué dans la suite pour expliquer des résultats de Brasefield (54) relatifs au mercure, à l'hélium et au néon. Toutefois, si les chocs sont peu nombreux, son importance doit être assez réduite et il ne semble pas présenter ici d'intérêt particulier. Je limiterai donc les calculs au cas d'électrons sans vitesse initiale.

Il suffit alors d'étudier le mouvement lorsque φ varie de 0 à π, c'est-à-dire pour un sens constant du champ à l'instant initial. La valeur

maximum de la vitesse de l'électron varie, en valeur absolue, entre les limites $\frac{2eE}{m\omega}$ et $\frac{eE}{m\omega}$ selon que le champ est nul à l'instant initial ($\varphi = 0$) ou maximum à cet instant ($\varphi = \pi/2$). Les valeurs correspondantes de l'élongation sont $\frac{\pi eE}{m\omega^2}$ et $\frac{eE}{m\omega^2}$. Si l'on exprime la pulsation ω en fonction de la longueur d'onde λ et de la vitesse de propagation des ondes électromagnétiques c, on peut poser :

$$\frac{eE}{m\omega} = \frac{e}{2\pi cm} E\lambda = AE\lambda,$$

$$\frac{eE}{m\omega^2} = \frac{e}{4\pi^2 c^2 m} E\lambda^2 = BE\lambda^2.$$

Les valeurs des constantes en u.é.s.c.g.s. sont :

$$A = 2{,}81 \cdot 10^6,$$
$$B = 14.9 \cdot 10^{-6}.$$

Application à la décharge aux basses pressions. — A) *Minima des caractéristiques.* — Ce mouvement simple des électrons sous l'action du champ alternatif appliqué au tube à décharge semble suffisant pour rendre compte des conditions correspondant au passage le plus facile de la décharge dans l'hydrogène.

1° Remarquons d'abord que le minimum V_0 des potentiels minima V_m est déterminé pour chaque tube à l'aide de mesures portant sur un certain intervalle de longueurs d'onde; parmi les grandeurs qui interviennent, c'est celle qui est le mieux déterminée; il est naturel d'en partir pour essayer d'interpréter les phénomènes. On en déduit la valeur du champ moyen minimum dans chaque tube. On peut alors calculer la fréquence du champ nécessaire pour que les électrons qui atteignent la plus faible vitesse maximum, soit $AE\lambda$, possèdent à ce moment une énergie cinétique égale à l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène.

Si V_i est le potentiel d'ionisation de l'hydrogène, la longueur d'onde λ_1 correspondant à la fréquence cherchée est donnée par la relation :

$$eV_i = 1/2 m A^2 E^2 \lambda_1^2.$$

D'où :

$$E^2 \lambda_1^2 = 2V_i/B. \qquad (29)$$

Si V_i est exprimé en volts, E en volts par centimètre, λ_1 en mètres, et si l'on admet $E = \sqrt{2}E_e$, la formule devient :

$$E_e^2 \lambda_1^2 = 3V_i/(100B).$$

Pour l'hydrogène, $V_i = 13{,}5$ volts, ce qui donne :

$$E_e^2 \lambda_1^2 = 2{,}72 \cdot 10^4$$

Les valeurs des longueurs d'onde excitatrices calculées à l'aide de cette formule figurent dans le tableau IX. Elles sont assez voisines des longueurs d'onde $\lambda_{1\,(\text{exp.})}$ qui permettent le passage de la décharge à la plus faible pression possible sous l'action du champ minimum, ainsi qu'on le voit sur les courbes de la figure 36.

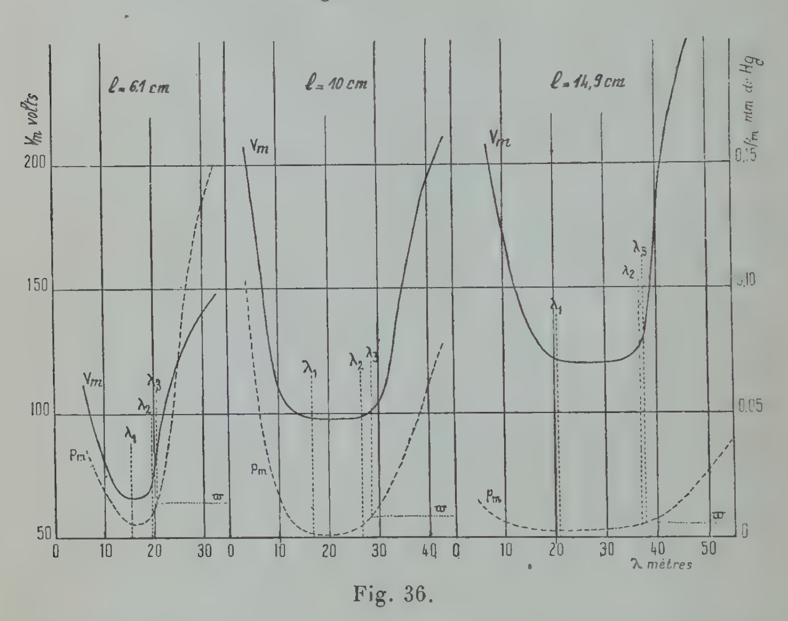


Fig. 36.

L'élongation des électrons considérés, au moment où ils atteignent l'énergie d'ionisation, est :

$$x_i = \mathrm{BE}\lambda_1^2,$$

soit :

$$x_{i\,(\text{cm})} = 7/10^4 . \mathrm{E}_{e\,(\text{V.})}\lambda^2_{1\,(\text{m.})};$$

elle est de l'ordre de 2 cm. Leur élongation maximum y est égale à $2x_i$. Ce sont les seuls électrons dont le mouvement se réduit à une oscillation pure.

Tous les autres électrons sont susceptibles d'acquérir des énergies plus grandes. Ceux qui peuvent atteindre la plus grande vitesse maximum atteindront la vitesse $\mathrm{AE}\lambda_1$ qui correspond à l'énergie d'ionisation à l'instant t tel que :

$$\frac{e\mathrm{E}}{m\omega}(\cos \omega t - 1) = -\frac{e\mathrm{E}}{m\omega},$$

d'où $\omega t = \pi/2$. L'élongation est alors :

$$x'_i = \left(1 - \frac{\pi}{2}\right)\frac{eE}{m\omega^2} = -0{,}57x_i.$$

Mais ces électrons sont animés d'un mouvement qui résulte de la superposition d'un mouvement pendulaire et d'un mouvement de translation, de sorte qu'ils finissent toujours par rencontrer la paroi de l'extrémité du tube, au bout d'un temps d'autant plus court pour une même valeur initiale du champ que le tube est plus court et le rapport l/x_i plus petit. Seuls les électrons pour lesquels on a $\varphi \approx \pi/2$ séjourneront plus longtemps dans le tube avant d'atteindre la paroi.

La condition (29) peut apparaître comme une extension de la condition de Townsend pour l'ionisation par chocs dans un champ constant : le maximum d'ionisation a lieu lorsque l'électron subit une chute de potentiel égale au potentiel d'ionisation sur un parcours dans la direction du champ égal au libre parcours moyen des électrons. Dans le cas d'un électron oscillant, c'est son mouvement même qui limite le trajet dans un sens déterminé.

2° On peut également déterminer la longueur d'onde λ_2 pour laquelle, sous l'action du champ minimum, l'élongation maximum des électrons qui exécutent un mouvement pendulaire est égale à la longueur intérieure du tube. On a :

$$l_i = 2BE\lambda_2^2, \qquad (30)$$

ou encore :

$$\lambda_2 = \lambda_1\sqrt{l_i/(2x_i)}.$$

Les valeurs ainsi calculées sont portées dans le tableau IX. D'après les courbes de la figure 36, on voit que ce sont à peu près celles des longueurs d'onde à partir desquelles s'amorce la remontée des courbes du potentiel minimum.

3° Il est permis de penser que ces coïncidences numériques ne sont pas fortuites. Elles amènent à rechercher les conditions qui assurent le passage le plus facile de la décharge.

L'élongation à un instant donné et la vitesse maximum d'un électron libre ne dépendent que de l'amplitude du champ appliqué et de la longueur d'onde excitatrice. Si l'on pose que l'élongation et la vitesse doivent satisfaire chacune à une condition pour le passage le plus facile de la décharge, on aura deux équations pour déterminer E et λ. L'une de ces conditions semble être la suivante : tous les électrons peuvent atteindre l'énergie d'ionisation; elle est exprimée par l'équation (29) qui se rapporte aux électrons ayant la plus faible vitesse maximum. Quant à la seconde, on pourrait espérer la trouver en comparant les élongations des électrons à un instant convenable et les dimensions des tubes à décharge; en fait, aucune relation simple n'apparaît qui soit

valable pour les trois tubes; la condition (30) commune aux trois tubes introduit une nouvelle inconnue. Il resterait d'ailleurs à trouver une troisième relation fixant la pression correspondante.

Brasefield (9) a mesuré la différence de potentiel entre électrodes extérieures nécessaire pour produire un courant de 100 mA dans la décharge dans l'hydrogène, sous des pressions variant de 0,005 mm. à 1 mm. et pour des longueurs d'onde comprises entre 240 m. et 15 m. Toutes les caractéristiques obtenues présentent un minimum et la courbe du potentiel minimum en fonction de la fréquence a une allure analogue à celle que j'ai obtenue pour le potentiel explosif minimum. Sur 15 m. et 20 m. il arrive à la conclusion suivante : au moment du maximum de conductibilité, un électron sans vitesse initiale fait un choc non élastique contre une molécule du gaz lorsqu'il a parcouru dans la direction du champ un chemin égal au libre parcours moyen L des électrons, la durée de ce parcours étant égale à la demi-période de l'excitation. Ces conditions se traduisent par deux relations de la forme :

$$E^2\lambda^2 = aV, \qquad E\lambda^2 = bL;$$

elles ne permettent pas davantage la détermination *a priori* des valeurs correspondant au passage le plus facile de la décharge; la valeur de V qui figure dans les calculs de Brasefield n'est pas d'ailleurs celle du potentiel d'ionisation, mais une valeur déduite de résultats spectroscopiques.

Remarquons que les conditions (29) et (30) se rapportent aux électrons susceptibles d'effectuer une véritable oscillation autour d'une position moyenne, c'est-à-dire aux électrons capables de rester un certain temps dans la décharge sans être captés par la paroi du tube. Alors qu'un champ continu balaie les électrons, un champ alternatif en maintient un certain nombre dans la décharge, ce qui permet l'illumination du gaz en haute fréquence dans des conditions où elle ne peut plus se faire sous tension continue. Toutefois les collisions avec les atomes ou les molécules sont rares par suite de la raréfaction du gaz ; de plus les électrons qui se maintiennent assez longtemps dans la décharge acquièrent seulement des énergies voisines de l'énergie d'ionisation, leur probabilité d'ionisation est donc très petite ; les décharges observées dans ces conditions seront peu intenses et correspondront à de faibles densités électroniques.

4° Si la longueur d'onde excitatrice λ devient inférieure à λ_1, le champ E doit augmenter pour que l'énergie des électrons atteigne encore des valeurs convenables. Le minimum du potentiel explosif croît à mesure que λ diminue ; sa croissance n'est d'ailleurs pas assez rapide pour que la condition (29) continue à être satisfaite. Mais si tous les électrons ne peuvent plus atteindre l'énergie d'ionisation, la diminution des élongations doit réduire l'influence des pertes à la paroi et apporter

une certaine compensation ; l'augmentation de la pression minimum qui favorise les chocs agit dans le même sens.

5° Considérons maintenant le cas des longueurs d'onde supérieures à λ_1. Lorsque λ croît, l'expérience montre que E reste d'abord sensiblement constant ; donc les vitesses maxima et les élongations des électrons croissent. Les mouvements électroniques sont davantage gênés par le tube ; peu à peu les régions d'où peuvent partir des électrons qui oscillent simplement se resserrent vers les extrémités du tube ; mais l'ionisation est plus efficace et le champ minimum nécessaire ne varie pas. On arrive à une longueur d'onde λ_2 pour laquelle l'amplitude des électrons animés d'un mouvement pendulaire est égale à la longueur intérieure du tube, condition traduite par la relation (30). A partir de ce moment, aucun électron ne peut effectuer une oscillation sans rencontrer l'extrémité du tube ; le minimum du potentiel explosif commence à remonter.

Parallèlement à l'action de la fréquence intervient l'influence de la pression. A mesure que λ croît, le minimum du potentiel explosif a lieu à une pression de plus en plus élevée. Le libre parcours moyen des électrons L diminue et devient égal à la longueur du tube l_i pour une pression ϖ précédemment calculée. Les courbes de la figure 36 donnent la longueur d'onde λ_3 pour laquelle le minimum du potentiel explosif a lieu à la pression ϖ ; on constate que cette longueur d'onde λ_3, d'ailleurs proche de λ_2, correspond sensiblement à la limite des fréquences qui assurent l'existence d'une variation brusque du potentiel explosif. On atteint un domaine de pression où les collisions entre électrons et molécules du gaz se multiplient et où interviennent d'autres phénomènes.

TABLEAU IX

l_e (cm.)	14,9	10	6,1
l_i (cm.)	14,6	9,7	5,8
V_0 (volts)	120	98	66
E_e (V./cm.)	8	9,8	10,8
ϖ (mm.)	0,0056	0,0084	0,0141
λ_1 (m.) (calc.)	20,6	16,8	15,2
λ_1 (m.) (exp.)	22	18,5	16
x_i (cm.)	2,38	1,93	1,75
l_i/x_i	6,13	5,02	3,31
λ_2 (m.) (calc.)	36,7	26,6	19,5
λ_2 (m.) (exp.)	33	27	18
λ_3 (m.)	37,5	28,5	20,3

B) *Allure générale des caractéristiques.* — 1° Les considérations précédentes se rapportent uniquement au minimum des courbes de potentiel. Pour rendre compte de l'allure générale des caractéristiques relatives aux plus hautes fréquences utilisées ($\lambda < \lambda_2$), il est intéres-

sant de calculer le long d'une caractéristique, à partir des données expérimentales, les valeurs que pourraient atteindre l'énergie maximum W d'un électron libre oscillant et son élongation maximum y, et ensuite de comparer W à l'énergie d'ionisation W_i de l'atome d'hydrogène, y à la longueur du tube et au libre parcours moyen L des électrons. On a les relations :

$$W_{(v.)} = \frac{4{,}06}{10^4} \lambda^2_{(m.)} E^2_{e(v.)},$$

$$y_{(cm.)} = \frac{14}{10^5} \lambda^2_{(m.)} E_{e(v.)}.$$

Les courbes représentant W et y en fonction de la pression ont été tracées pour les tubes de 6,1 cm. et 10 cm. Les courbes en traits pleins se rapportent aux énergies, celles en tirets aux élongations; les parties en pointillé sont relatives à des élongations supérieures aux libres parcours moyens (fig. 37 et 38).

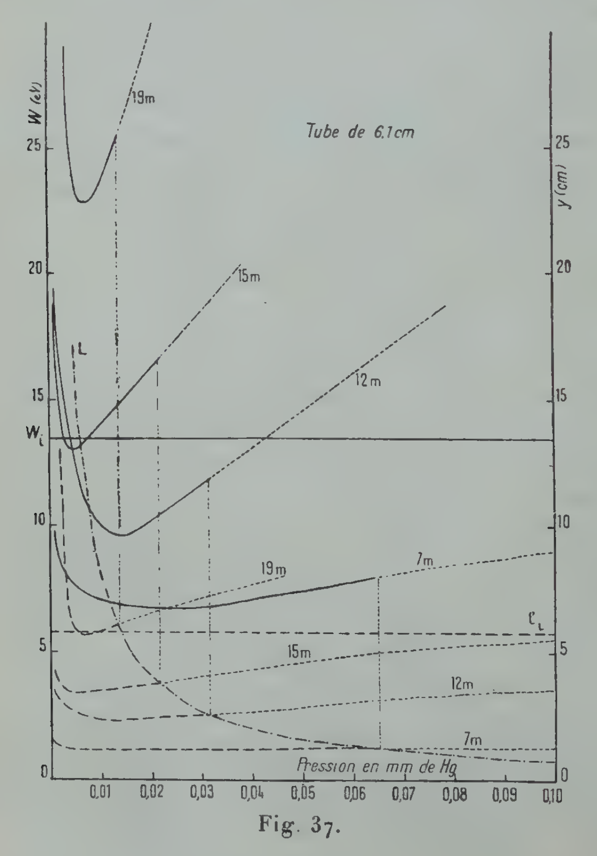


Fig. 37.

2° Sur les plus courtes longueurs d'onde (4,25 m. et 7 m.), l'amplitude des électrons oscillants, sensiblement constante entre les pressions de 0,001 mm. et 0,1 mm., reste très inférieure à la longueur des tubes ; leur énergie est toujours plus petite que W_i, elle est de l'ordre de 4 volts dans les tubes les plus longs. Ces électrons ne peuvent guère intervenir dans l'excitation de la décharge que par un mécanisme tel que celui indiqué par Penning.

Les autres électrons ont une vitesse maximum plus grande qui peut

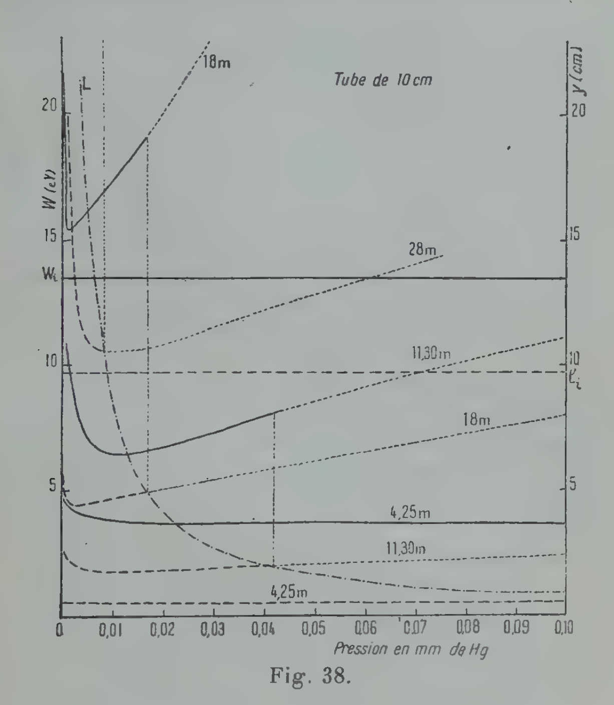


Fig. 38.

atteindre le double de celle des électrons oscillants, donc leur énergie peut être quatre fois plus grande et dépasser l'énergie d'ionisation. Leur élongation au moment du premier maximum de vitesse est encore très inférieure à la longueur du tube, elle est égale à $\pi/2y$ pour les électrons de plus grande vitesse maximum.

En somme, pour ces très hautes fréquences, il y a un domaine de pression assez étendu où les mouvements des électrons ne sont gênés ni par les chocs contre les molécules, ni par les chocs contre les extrémités du tube. On conçoit que l'intensité du champ nécessaire à l'excitation de la décharge reste à peu près constante dans tout ce domaine, mais les conditions qui la déterminent demeurent mystérieuses.

3° Quand la fréquence diminue, l'amplitude et l'énergie des électrons oscillants augmentent ; les courbes représentatives ont un minimum de plus en plus accentué, qui correspond évidemment au minimum du potentiel explosif. A partir de ce minimum, du côté des faibles pressions, l'amplitude varie relativement peu tant que λ est inférieure à λ_1 et demeure plus petite que l_i, tandis que l'énergie arrive à dépasser W_i ; des électrons de plus en plus nombreux entrent en jeu pour l'amorçage de la décharge, l'importance du rôle des électrons oscillants grandit et, dans l'ensemble, la caractéristique du potentiel explosif s'abaisse à mesure que λ croît. Entre λ_1 et λ_2, l'amplitude croît assez rapidement quand la pression diminue ; les mouvements des électrons sont gênés par les dimensions du tube et le champ doit augmenter rapidement pour permettre aux électrons d'acquérir une énergie suffisante sur une fraction seulement de leur parcours, la caractéristique remonte (fig. 19 et 24).

De l'autre côté du minimum, les courbes représentant y montrent que c'est l'influence de la pression qui ne tarde pas à limiter l'amplitude du mouvement des électrons et qui entraîne aussi un relèvement du potentiel explosif. L'énergie nécessaire pour l'ionisation du gaz est alors acquise par un mécanisme plus compliqué qui n'est pas encore élucidé.

En résumé, cette discussion montre qu'on peut suivre de façon raisonnable l'allure des phénomènes de la décharge en haute fréquence aux basses pressions, telle que l'expérience la découvre ; mais une condition essentielle nous échappe encore pour faire une théorie plus complète, capable de fixer les valeurs numériques de toutes les grandeurs intéressées.

Remarque sur la distribution réelle du champ. — J'ai fait d'ailleurs une approximation assez grossière en étudiant le mouvement des électrons dans le champ moyen, c'est-à-dire en supposant le champ uniforme à chaque instant ; il y aurait lieu de tenir compte de sa distribution réelle, ainsi que l'a déjà souligné J. Thomson (56).

Dans le cas de la décharge unipolairedécrite p. 316, ceci devient évident ; cette décharge est excitée en reliant les deux électrodes identiques du tube à la même extrémité de la bobine d'accord couplée à l'oscillateur, l'autre extrémité restant libre. A tout instant, la différence de potentiel est nulle entre les électrodes et cependant le gaz peut s'illuminer dans le champ alternatif créé au voisinage de chaque électrode. Dans ce cas la notion ordinaire de potentiel explosif s'évanouit. Par conséquent, beaucoup plus que la différence de potentiel entre électrodes et que le champ moyen, c'est la valeur véritable du champ qu'il faudrait considérer pour faire une bonne théorie de la décharge.

En l'absence de charges spatiales, dans les tubes utilisés, étant donné le rapport de leur longueur au diamètre des électrodes, le champ serait

beaucoup plus intense près des électrodes qu'au milieu du tube. On peut le déterminer en première approximation de la manière suivante : soit une différence de potentiel $u = U \sin(\omega t + \varphi)$ appliquée entre deux électrodes circulaires de diamètre $2r$, distantes de $2a$. Etudions la répartition de l'amplitude du champ suivant l'axe du système AB, en supposant à chaque instant que les électrodes portent une charge répartie avee une densité uniforme $\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \varphi)$.

Prenons comme origine le milieu O de AB. Le champ en un point d'abscisse x a une amplitude $f(x)$ telle que :

$$f(x) = 2\pi\sigma_0 \left[2 - \left(\frac{a + x}{\sqrt{r^2 + (a + x)^2}} + \frac{a - x}{\sqrt{r^2 + (a - x)^2}} \right) \right]$$

et :

$$\int_{-a}^{+a} f(x)dx = U.$$

Cette dernière relation détermine σ_0 en fonction de U. On trouve :

$$U = 4\pi\sigma_0 [2a - [(r^2 + 4a^2)^{\frac{1}{2}} - r]].$$

Avec une distribution uniforme de champ, on aurait :

$$U = 4\pi\bar{\sigma}_0 . 2a.$$

Pour les différents tubes et les valeurs minima des potentiels explosifs minima, la distribution de l'amplitude du champ suivant l'axe du tube est représentée par les courbes de la figure 39.

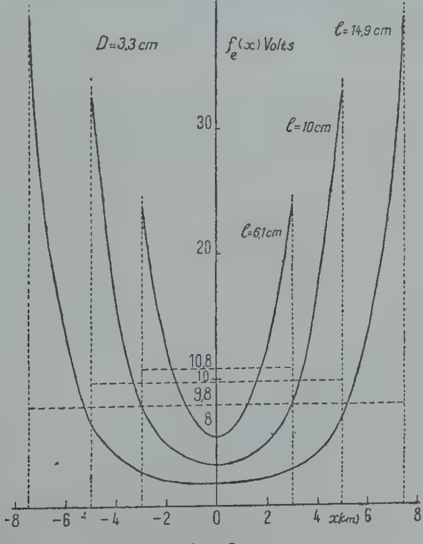


Fig. 39.

Considérons alors un électron d'abscisse x_0, de vitesse initiale nulle, qui est pris à l'instant $t = 0$ par le champ $E = f(x) \sin(\omega t + \varphi)$. A un instant quelconque t, l'électron a une élongation ξ qui n'est pas nécessairement petite. L'équation de son mouvement est :

$$m \frac{d^2\xi}{dt^2} = - ef(x_0 + \xi) \sin(\omega t + \varphi).$$

A défaut de résolution complète de cette équation, on remarque que les maxima de vitesse ont lieu aux instants t qui annulent $\sin(\omega t + \varphi)$, donc aux mêmes instants t que dans un champ uniforme. Dans les intervalles de temps ainsi définis, les élongations et les vitesses peuvent être très différentes suivant que l'électron évolue dans les régions proches des électrodes ou vers le milieu du tube. Mais, d'après les résultats numériques du paragraphe précédent, il semble qu'en moyenne ces différences se compensent dans l'action globale.

II. — Décharges avec variations a du potentiel explosif

En suivant le réseau des courbes de potentiel explosif, nous avons vu p. 355 qu'au moment où les courbes commencent à présenter des variations brusques, les conditions de fréquence et de pression sont telles que, tout le long d'une caractéristique, les mouvements des électrons sont limités par les collisions entre électrons et molécules du gaz. Ce n'est plus le comportement individuel des électrons qui impose aux phénomènes leurs caractères, mais les collisions créent dans le gaz un état qui met en jeu des moyennes statistiques. L'existence de phénomènes de propagation des mouvements électroniques, tels que ceux étudiés dans la première partie de ce travail, devient possible.

La décharge en haute fréquence se rapproche alors de la décharge sous tension continue ; l'examen de divers caractères : comparaison des spectres émis, étude de la distribution des vitesses électroniques, amène la plupart des auteurs, en particulier Beck (47), à conclure que, dans les deux modes de décharge, on peut reconnaître les mêmes phénomènes élémentaires ; la fréquence ne joue pas le rôle prépondérant qu'on lui avait parfois attribué, c'est la pression qui est la variable fondamentale. Ponte (63) l'avait déjà remarqué. Plus récemment, Zouckermann (13) et Mesnage (61) n'ont pas davantage noté d'influence spéciale de la fréquence.

La propagation de perturbations dans les mouvements des particules électrisées doit pouvoir se manifester dans les deux cas. Des phénomènes curieux ont été décrits par J. J. Thomson (59) dans la décharge en courant continu. On conçoit toutefois que la réponse d'un volume limité de gaz ionisé soumis à une excitation alternative soit différente de celle du même volume placé sous tension continue, à cause des phé-

nomènes de résonance qui peuvent se produire. On peut alors se demander si l'interprétation des variations brusques du potentiel explosif n'est pas liée à ces phénomènes.

Résonance d'allumage d'un tube à décharge. — On sait, en particulier d'après les travaux de Rogowski (60), que l'illumination du gaz est précédée d'une période de prédécharge pendant laquelle se constitue le milieu ionisé dans lequel les phénomènes lumineux s'amplifieront brusquement au moment de l'excitation de la décharge proprement dite, visible. D'après ce que nous avons vu p. 316, la colonne de gaz ionisé possède à ce moment une fréquence fondamentale propre qui dépend de l'énergie moyenne des électrons et de la densité électronique nécessaires pour l'allumage de la décharge sous une pression déterminée. Les conditions varient certainement avec la pression, de sorte que la fréquence du tube à décharge au moment de l'allumage dépend de la pression.

Si l'excitation de la décharge est due à un champ électrique de fréquence constante, il se produit un phénomène de résonance lorsque la fréquence du champ excitateur coïncide avec la fréquence propre du tube correspondant au mode fondamental d'oscillation de la colonne gazeuse. Il en résulte une augmentation de l'amplitude des mouvements électroniques et une variation de la phase des particules par rapport au champ excitateur ; les phénomènes sont analogues à ceux qui ont été décrits p. 319. Le rôle de la charge spatiale devient essentiel ; elle produit une déformation de la répartition du champ, et il semble légitime de rapporter à cette nouvelle distribution du champ les variaions du potentiel explosif. Ce sont les conséquences de cette hypothèse que nous allons examiner.

Relation entre la résonance d'allumage et les variations A du potentiel explosif. — Si l'amortissement est faible, donc la pression suffisamment basse, au moment du passage par la résonance, l'inversion de phase est brusque ; pour une fréquence propre de la décharge inférieure à la fréquence imposée, les particules oscillent en opposition de phase avec le champ excitateur et, à chaque instant, l'effet des charges déplacées est de même sens que celle de ce champ ; au contraire, pour une fréquence propre supérieure à la fréquence excitatrice, l'effet des charges diminue l'action du champ excitateur. L'amorçage de la décharge dans le premier cas pourra se faire avec une valeur du champ appliqué plus faible que dans le second cas. Si la résonance est aiguë, le passage d'une valeur à l'autre du champ aura lieu pour une petite variation de la fréquence propre de la décharge, correspondant à une faible variation de la pression, d'où la partie presque verticale des courbes de potentiel.

Si cette interprétation est exacte, on déduit de la forme des courbes

que la fréquence propre de la colonne gazeuse, qui correspond aux conditions d'amorçage de la décharge, diminue à mesure que la pression augmente. Donc, si la pression croît, la fréquence excitatrice qui assure la résonance doit diminuer, ce que l'expérience vérifie. Cette décroissance de la fréquence propre signifie une diminution, soit de la densité électronique, soit de l'énergie moyenne des électrons, ce qui n'est pas en contradiction avec les conditions générales de la décharge. En effet, par rapport à l'ensemble du réseau de courbes d'un tube, les variations A se situent dans une région de décroissance du potentiel explosif, à des pressions inférieures à celle du minimum de Paschen, c'est-à-dire dans un domaine où une augmentation de pression favorise les phénomènes élémentaires de la décharge, où, par conséquent, avec une énergie moyenne moindre des électrons, la décharge parvient à s'établir.

Les aspects lumineux du gaz de part et d'autre d'un saut de potentiel, tels qu'ils ont été décrits p. 331, s'accordent aussi avec les déplacements de charges considérés et il est intéressant de les rapprocher des phénomènes rappelés précédemment (voir fig. 16). Sur une fréquence déterminée, quand la pression est supérieure à la pression de résonance, les mouvements électroniques ont une amplitude notable au milieu du tube ; on observe que le gaz reste obscur près des électrodes et ne s'illumine que dans la région centrale ; aux pressions plus faibles, le champ devient intense au voisinage des électrodes ; la décharge présente alors deux zones très lumineuses aux extrémités du tube. Tant que la variation de potentiel est grande, les conditions sont très différentes de part et d'autre, le changement d'aspect est brutal et coïncide avec le saut de potentiel. Toutefois, quand la fréquence décroît, l'amplitude de la variation de potentiel diminue, tandis que le minimum du potentiel explosif augmente ; il est possible qu'après le saut de potentiel, les mouvements électroniques aux extrémités du tube soient encore suffisants pour ioniser fortement le gaz, en même temps qu'il apparaît une nouvelle région lumineuse au milieu du tube. Pour que l'amplitude des mouvements électroniques diminue et que cesse l'illumination du gaz au voisinage des électrodes, il faudra alors s'éloigner de la résonance ; le changement d'aspect lumineux sera décalé par rapport au saut de potentiel, ce que nous verrons à propos des variations B.

Remarquons enfin que le phénomène d'ondes stationnaires intéresse l'ensemble de la colonne gazeuse ; l'influence de la longueur du tube devient évidente, alors que la considération d'oscillations électroniques ne l'introduisait pas directement.

Remarque sur la condition d'observation des variations A. — Une objection à la condition des électrodes planes et parallèles pour l'observation des variations brusques peut se présenter ici. Dans un tube, on observe des ondes stationnaires pour une excitation convenable, quelles

que soient la forme et la place des électrodes ; il semble donc que les variations brusques devraient exister dans tous les cas.

On peut concevoir cependant qu'au moment de l'allumage, entre électrodes quelconques, les conditions géométriques ne soient pas réalisées pour l'établissement d'une onde stationnaire nette ; une fois le tube allumé et le gaz ionisé assez fortement, les phénomènes de propagation peuvent se manifester d'un bout à l'autre du tube, à peu près indépendants des électrodes ; j'ai déjà remarqué que les électrodes pouvaient se trouver aussi bien en face d'espaces sombres que d'espaces brillants de la décharge suivant le régime établi. On n'aurait ainsi pas de variation brusque dans la courbe du potentiel explosif, bien que le tube puisse être dans la suite le siège d'ondes stationnaires.

Vitesses de propagation et excitation des décharges. — Soit v la vitesse de propagation par ondes des mouvements électroniques au moment de l'illumination du gaz. La longueur l de la décharge représente la demi-longueur d'onde dans le gaz de la vibration fondamentale du tube. Si c est la vitesse dans l'air des ondes électromagnétiques et λ la longueur d'onde excitatrice, on a la relation :

$$v/c = 2l/\lambda.$$

Dans un tube de longueur donnée, le produit λv est constant. La longueur d'onde λ, dans un grand intervalle de fréquences, est une fonction linéaire de la pression P correspondant à la résonance, de la

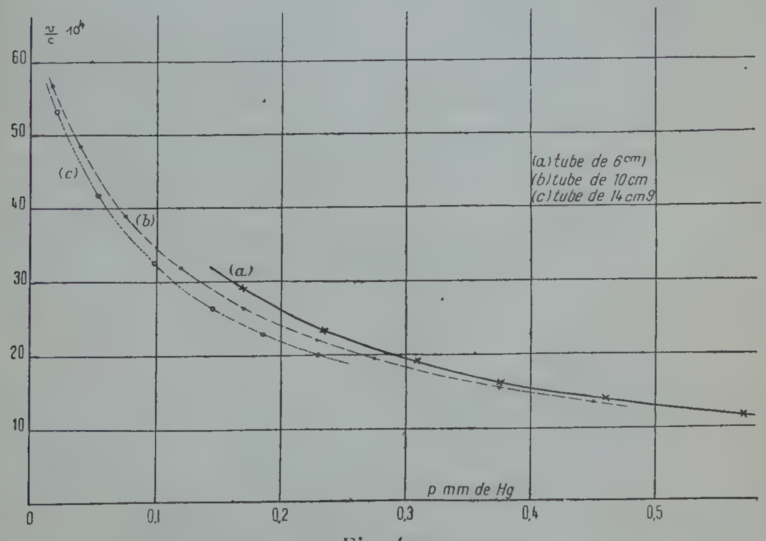


Fig. 40.

forme $\lambda = k(P - p_0)$. La courbe de v en fonction de la pression est donc une branche d'hyperbole dont le centre est reporté à la pression p_0.

D'autre part, nous avons vu que le rapport $\lambda/[l(P - p_0)]$ variait peu pour des tubes de différentes longueurs. Donc à une même valeur de $(P - p_0)$ correspondent des valeurs peu différentes de λ/l et par suite de la vitesse v. Comme p_0 est du même ordre pour les trois tubes étudiés, les courbes de v en fonction de la pression relatives aux trois tubes seront très voisines (fig. 40). Les valeurs de v/c calculées d'après les nombres du tableau II, sont rassemblées dans le tableau X.

Tableau X

Tube de 6,1 cm.			Tube de 10 cm.		
$l_i = 5{,}8$ cm. ;	$p_0 = -0{,}100$ mm.		$l_i = 9{,}7$ cm ;	$p_0 = -0{,}117$ mm.	
P (mm.)	v/c	$v/c\ (P - p_0)$	P (mm.)	v/c	$v/c\ (P - p_0)$
0,171	$29{,}0 . 10^{-4}$	$7{,}86 . 10^{-4}$	0,018	$57{,}0 . 10^{-4}$	$7{,}70\ 10^{-4}$
0,235	23,2 »	7,78 »	0,041	48,5 »	7,67 »
0,310	19,0 »	7,79 »	0,077	38,8 »	7,53 »
0,375	16,1 »	7,65 »	0,120	31,8 »	7,52 »
0,460	13,8 »	7,78 »	0,170	26,2 »	7,52 »
0,570	11,6 »	7,77 »	0,230	22,1 »	7,67 »
			0,275	19,2 »	7,52 »
			0,375	15,4 »	7,58 »
			0,450	13,2 »	7,48 »

Tube de 14,9 cm.		
$l_i = 14{,}6$ cm. ;	$p_0 = -0{,}103$ mm.	
P (mm.)	v/c	$v/c\ (P - p_0)$
0,021	$53{,}2 . 10^{-4}$	$6{,}60\ 10^{-4}$
0,054	41,7 »	6,54 »
0,100	32,5 »	6,60 »
0,146	26,3 »	6,55 »
0,185	22,6 »	6,51 »
0,230	19,5 »	6,50 »

Les moyennes des valeurs du produit $v/c\,(P - p_0)$ sont respectivement 7,77, 7,58 et $6{,}55 . 10^{-4}$.

Les vitesses v sont égales à quelques millièmes de la vitesse des

ondes électromagnétiques. Elles sont de l'ordre du dixième des vitesses mesurées pour les ondes stationnaires décrites dans la première partie ; mais elles correspondent à des conditions d'amorçage de la décharge, alors que les secondes se rapportent à des gaz fortement ionisés, ce qui pourrait expliquer la différence des valeurs. Sous la pression de 0,15 mm., la vitesse augmente de 19 0/0 seulement quand on passe de $\lambda = 37$ m. à $\lambda = 112$ m. ; sous une pression de 0,25 mm., la variation est de 17 0/0, λ variant de 52 m. à 158 m. ; à pression plus élevée, l'écart est encore plus réduit.

On est ainsi amené au résultat suivant : sous une pression déterminée, l'illumination du gaz survient pour des conditions de l'état du milieu gazeux telles que les vitesses de propagation par ondes des mouvements électroniques varient dans un rapport beaucoup plus petit que le rapport des fréquences excitatrices ; c'est bien la pression qui semble déterminer les facteurs nécessaires à l'illumination du gaz. Ce résultat se rattache étroitement aux observations signalées plus haut (p. 360), d'après lesquelles la fréquence ne joue pas un rôle fondamental ; on peut seulement dire qu'elle superpose des effets secondaires, d'ailleurs considérables, aux phénomènes essentiels de l'amorçage de la décharge.

Densité électronique et énergie moyenne des électrons. — Il resterait à préciser les conditions qui doivent être réalisées dans le gaz pour que la décharge s'amorce ; elles sont encore très peu connues aux basses pressions (67, p. 476) ; en courant continu, aussi bien qu'en haute fréquence, elles sont évidemment relatives sous une pression donnée à l'énergie moyenne des électrons et à la densité électronique. Les vitesses de propagation, qui dépendent surtout de la pression considérée, sont par conséquent fonction de ces deux grandeurs ; on est ainsi tenté de faire appel à la théorie de la propagation par la pression électronique qui les fait intervenir toutes deux. A défaut de données suffisantes pour une discussion complète, je me bornerai à quelques remarques.

Cette théorie conduit à une valeur v de la vitesse de propagation donnée, dans le cas du mode fondamental de vibration du tube, par la relation :

$$v^2 = \frac{4ne^2}{\pi m} l^2 + \frac{kT}{m} .$$

Nous avons déjà vu que le premier terme devait être prépondérant et que la densité électronique n devait être voisine de la densité N définie par la relation :

$$\nu^2 = \frac{Ne^2}{\pi m} .$$

L'ionisation limite ainsi calculée varie entre $0{,}956.10^6$ et $0{,}512.10^5$ électrons par centimètre cube quand on passe de l'onde de 34 m. à l'onde de 147 m. (tube de 10 cm.). Ces valeurs sont assez faibles, mais, si la théorie est applicable, elles se rapporteraient à un état de prédécharge ; et même au moment de l'allumage du tube, les décharges ne sont pas très brillantes.

L'influence simultanée de T et de n apparaît mieux en reprenant une autre expression de la vitesse V, soit :

$$v^2 = \frac{k\mathrm{T}}{m} \frac{\mathrm{N}}{\mathrm{N}-n},$$

qui permet de calculer le produit $\mathrm{T}\frac{\mathrm{N}}{\mathrm{N}-n}$ en fonction de v ; avec le tube de 10 cm., on trouve des valeurs comprises entre 191.10^3 et 10^4. Admettons que le rapport $\mathrm{N}/(\mathrm{N}-n)$ ne puisse être inférieur à 10 ($n \geqslant 9/10.\mathrm{N}$). Les températures électroniques correspondantes seront au maximum comprises entre 19.100° K et 1 000° K, c'est-à-dire que l'énergie moyenne des électrons variera de 2,47 eV à 0,13 eV.

Brasefield (53), dans un travail sur la détermination des vitesses moyennes des électrons dans une décharge en haute fréquence dans l'hydrogène, trouve des énergies beaucoup plus grandes. Il excite la décharge sous des tensions variées, de 250 à 2 000 volts, sur des ondes de 15 m. à 200 m., dans un tube muni d'électrodes extérieures annulaires ; la pression du gaz est de quelques centièmes de millimètre de mercure. Il déduit les vitesses électroniques de la variation du rapport des densités de certaines raies du spectre, lorsque les conditions de la décharge varient. Les valeurs moyennes exprimées en volts sont comprises entre 20 et 28 volts.

Par contre, Banergi et Ganguli, dans le travail cité au chapitre III (46 *bis*), relatif à une décharge dans l'hydrogène sous une pression de 0,07 mm., hydrogène non débarrassé de vapeur de mercure, sur une longueur d'onde de 100 m., trouvent des énergies de quelques dixièmes de volt seulement. Des décharges dans l'air et l'oxygène ($p = 0{,}14$ mm., $\lambda = 270$ m.) leur donnent des valeurs bien plus grandes, de 4 à 20 volts environ.

Beck, qui a critiqué ces mesures (47), obtient, par une utilisation plus soignée de la méthode des sondes, pour des décharges à très haute fréquence ($\lambda = 4{,}30$ m.) dans la vapeur de mercure sous des pressions allant de 0,0013 à 2,8 mm. de mercure, des énergies qui varient de 9,8 à 0,8 eV. A propos de la méthode optique de Brasefield, Beck remarque qu'elle serait valable si tous les électrons avaient la même vitesse, mais que sa validité est douteuse si les vitesses électroniques sont distribuées suivant différentes valeurs. Brasefield avait prévu l'objection, mais pensait que l'application faite était acceptable en raison du caractère linéaire dans un domaine étendu de la relation

expérimentale qui existe entre les rapports d'intensité de certaines raies et la vitesse des électrons excitateurs. En fait, Nöller (62) a montré que c'est inexact et que, si l'on tient compte d'une distribution maxwellienne des vitesses, les résultats optiques de Brasefield correspondent dans la décharge en haute fréquence à des vitesses moyennes beaucoup plus faibles que celles qu'il a déduites de ses mesures. En somme les valeurs calculées plus haut paraissent admissibles.

Pour un tube donné, l'ionisation limite croît rapidement quand la pression diminue, l'ionisation effectivement réalisée doit varier dans le même sens ; si le rapport $N/(N - n)$ change peu, la température électronique doit aussi croître en même temps que la densité électronique.

Sous une pression déterminée, pour les diverses fréquences qui assurent la résonance dans les différents tubes, l'ionisation limite est proportionnelle au carré de la fréquence, elle est donc beaucoup plus forte dans les tubes courts ; si l'on admet encore que le rapport $N/(N - n)$ est à peu près constant, comme la célérité varie peu et que le produit $TN/(N - n)$ est proportionnel au carré de v, il en résulte que les températures électroniques dans les différents tubes doivent être assez voisines. On arrive ainsi à l'hypothèse d'une température électronique au moment de la prédécharge qui, pour un gaz déterminé, dans des tubes de diamètre donné, serait fonction seulement de la pression et qui croîtrait rapidement quand la pression diminue. Dans des conditions différentes, l'étude de la colonne positive des décharges sous tension continue a conduit à un résultat de ce genre : dans un gaz donné, la température électronique est fonction décroissante du produit de la pression du gaz par le diamètre du tube. Le calcul théorique a été exposé par Engel et Steenbeck (65) et vérifié expérimentalement par Seeliger et Hirchert dans le cas du néon et de l'argon (66).

Toutefois on peut se demander si la notion de température électronique garde encore sa valeur pour des concentrations électroniques aussi faibles que celles qui ont été calculées ci-dessus et si les déductions qui précèdent sont légitimes.

Limites du domaine d'existence des variations brusques de potentiel. — 1° *Limite inférieure.* — De façon générale, quand la pression diminue, la densité électronique et l'énergie moyenne des électrons au moment de la résonance doivent augmenter. Mais aux très faibles pressions, par suite de la raréfaction du gaz, n ne peut plus croître suffisamment dans les conditions de champ qui sont alors réalisées ; de plus, la notion de pression électronique disparaît, elle suppose en effet une certaine répartition moyenne des vitesses qui n'existe plus si la densité des électrons est faible et si les chocs entre électrons sont peu nombreux. Les phénomènes de propagation disparaissent d'abord dans les tubes courts, tandis qu'ils subsistent encore à des pressions

plus faibles dans les tubes longs où l'ionisation à atteindre est moindre.

Il faut bien remarquer qu'il ne s'agit ici que de l'amorçage de la décharge. Les longueurs d'onde inférieures à 20 m., qui ne donnent pas lieu à des variations brusques du potentiel explosif dans les trois tubes utilisés, pourront exciter un système d'ondes stationnaires si l'on augmente la tension appliquée au tube ; on favorise ainsi la multiplication des électrons et leur distribution dans toutes les directions ; on retrouve des conditions qui assurent une propagation, avec une vitesse d'autant plus grande que l'ionisation est plus intense.

Ces considérations sont valables quelles que soient les dimensions des électrodes employées.

2° *Limite supérieure.* — Du côté des grandes pressions, nous verrons bientôt qu'il n'existe pas de limitation particulière aux variations A, mais que les mêmes causes rendent compte de la disparition progressive des variations A aussi bien que des variations B.

III. — Décharges avec variations B du potentiel explosif

Théorie de Gill et Donaldson. — 1° Une explication des variations de type B a été proposée par Gill et Donaldson. D'après la théorie de Townsend, la décharge ne peut s'établir que si la vitesse de formation des nouveaux ions par collision des électrons avec les molécules du gaz est plus grande que la vitesse de disparition des électrons sur la paroi du tube. Si la pression du gaz est assez grande ou la fréquence assez élevée, l'amplitude des oscillations électroniques est faible ; les pertes à la paroi sont dues surtout à la diffusion des électrons ; ceci affecte de la même façon la décharge longitudinale et la décharge transversale. Mais si la pression diminue ou si la longueur d'onde augmente, l'amplitude des mouvements électroniques croît. Ces mouvements amènent un plus grand nombre d'électrons vers la surface du tube et augmentent les pertes. Cet effet est surtout sensible dans la décharge transversale où les mouvements des électrons ont lieu en travers du tube et sont plus vite gênés par la paroi. Ainsi en diminuant la pression, on atteint un point, qui dépend de la longueur d'onde, où la disparition des électrons serait plus rapide que leur formation si une augmentation rapide du champ appliqué n'accélérait la production d'électrons. La variation brusque dans la forme des courbes serait ainsi expliquée. On conçoit mal, avec un tel processus, la brutalité du changement constaté.

Gill et Donaldson émettent deux hypothèses sur la façon dont l'accroissement rapide du potentiel agirait pour augmenter le taux d'ionisation. Le champ plus intense augmente l'amplitude des électrons ; les pertes à la paroi sont plus grandes, mais les vitesses des électrons

sont également plus grandes et l'augmentation correspondante du taux d'ionisation par collision peut compenser les pertes supplémentaires.

Ou bien, on peut imaginer un complément d'ionisation par les ions positifs. Gill et Donaldson appuient cette seconde hypothèse sur l'observation suivante : la variation brusque du potentiel s'accompagne d'un changement dans l'aspect lumineux de la décharge ; pour les pressions supérieures à celle qui correspond à la variation brusque, la lueur rose occupe seulement le milieu du tube ; mais, aux pressions plus faibles, deux lueurs bleues apparaissent près des électrodes, en plus de la lueur rouge du centre. Ceci montre que l'ionisation est accrue dans le gaz près de la surface du tube. Or Townsend a montré que, dans une décharge, la diffusion plus rapide des électrons vers la paroi laisse une charge positive dans le gaz ; il s'établit ainsi un champ électrostatique dans lequel les ions positifs peuvent acquérir une vitesse suffisante pour ioniser le gaz au voisinage de la paroi.

2° J'ai observé également ce changement d'aspect ; mais, s'il coïncide effectivement avec la variation brusque du potentiel explosif pour les fréquences qui assurent cette variation peu après le premier minimum, cette coïncidence disparaît aux fréquences plus basses et c'est après le second minimum qu'on observe le changement dans la distribution lumineuse de la décharge. Ainsi, dans le tube de 6,1 cm. (fig. 26), sur les ondes de 100, 120, 130, 150 m., avant la chute de potentiel, on voit une couche très lumineuse à chaque extrémité et une luminosité à structure plus ou moins compliquée dans le reste du tube ; après la variation, la décharge moins brillante se concentre dans la région médiane et les extrémités restent sombres. Sur l'onde de 170 m., le changement s'opère à une pression supérieure de quelques centièmes de millimètre à celle de la variation de potentiel. Avec $\lambda = 189$ m., le décalage est encore plus accentué, il atteint 1/10 mm. J'ai même observé des décalages plus importants ; par exemple, dans le tube de 8 cm., muni d'électrodes de 5 cm. (fig. 26), sur l'onde de 193 m., la variation brusque se produit à la pression de 0,765 mm. ; à 0,80 mm., les zones lumineuses extrêmes étant peu modifiées, il apparaît au milieu du tube une double strate ; c'est seulement à 1,06 mm. de pression que les couches lumineuses voisines des électrodes ont disparu et que la région centrale montre une nébulosité moins brillante. La figure 27 permet de suivre dans un autre cas une évolution du même genre. Les aspects lumineux ne traduisent donc pas la modification de la décharge correspondant à la variation du potentiel sous la forme envisagée par Gill et Donaldson. D'ailleurs, l'ionisation complémentaire par les ions positifs est actuellement considérée comme peu probable.

Interprétation par un effet de résonance. — Les réseaux de courbes (tube de 6,1 cm. avec électrodes de 3,3 cm., tube de 10 cm. avec élec-

trodes de 6 cm.) mettent en évidence le passage continu des caractéristiques à variation A aux caractéristiques à variation B. On observe également une évolution continue des aspects lumineux de la décharge et le changement d'aspect au moment d'une variation brusque est le même dans les deux cas. Il n'y a donc pas de raison de supposer qu'il s'agit de deux phénomènes essentiellement différents; il est au contraire légitime de penser que c'est le même phénomène présentant des modalités un peu différentes suivant que les variations de potentiel se produisent avant ou après le minimum de Paschen du tube considéré, modalités qui peuvent aussi dépendre d'une intervention progressive d'oscillations des ions positifs à mesure que la fréquence diminue.

Passage des variations A aux variations B. — 1° J'ai décrit dans la première partie l'amortissement observé dans la propagation lorsque la pression du gaz croît à partir d'une valeur optimum. Dans un tube assez long muni en bout d'électrodes planes, le champ est intense près des électrodes; l'ionisation débute dans leur voisinage et s'étend vers le milieu du tube jusqu'à une distance qui décroît quand la pression augmente. L'amortissement des mouvements électroniques peut être suffisant pour que la région centrale du tube ne soit plus atteinte avec une intensité notable par les phénomènes d'ionisation provoqués aux extrémités; il n'y a plus à envisager de résonance qui met en jeu la colonne gazeuse sur toute la longueur du tube.

Cette interprétation s'accorde avec les résultats relatifs aux tubes de 10 cm. et 14,9 cm. Pour toutes les longueurs d'onde, à partir des faibles pressions, une augmentation de pression favorise d'abord la décharge; le potentiel explosif décroît rapidement à mesure que la pression croît. A un moment donné, la chute brusque se produit; l'amplitude de cette chute diminue aussi quand la pression s'élève, sa valeur est évidemment liée à la grandeur de la charge spatiale; la décroissance est régulière et la chute presque verticale, jusqu'au moment où l'on atteint une pression voisine de celle du minimum de Paschen. Au delà, on entre dans la zone de pression où, de façon générale, le potentiel explosif croît; la pression optimum est dépassée, une augmentation de pression contrarie la décharge; l'amortissement des variations brusques est très rapide.

2° Si l'on utilise des électrodes de diamètre plus grand, on atténue les variations que présente la distribution de l'intensité du champ dans le tube; des régions qui n'étaient pas excitées de façon sensible le deviennent, le gaz s'ionise sur une plus grande longueur; la nouvelle répartition du champ due à l'élargissement des électrodes contrebalance l'amortissement dû à la pression; ainsi, dans un tube donné, le domaine des variations brusques s'étendra du côté des pressions croissantes, d'autant plus loin que les électrodes seront plus larges. Les expériences sur les tubes de 8 cm. et 10 cm. le montrent de façon nette; la limite

supérieure du domaine d'existence des variations brusques est d'ailleurs rapidement déplacée vers les pressions élevées et les expériences n'ont pas été prolongées jusqu'à des fréquences assez basses pour la déterminer dans le cas des électrodes de plus grand diamètre.

L'effet est analogue si, gardant un certain diamètre d'électrode, on raccourcit le tube; les effets de résonance dans un tube court se produiront encore à des pressions pour lesquelles ils auront cessé d'exister dans un tube long.

En acoustique on peut de façon analogue faire vibrer une corde soit en l'excitant à une extrémité comme dans l'expérience de Melde, soit en l'excitant simultanément en tous ses points, par exemple par résonance au voisinage d'une autre corde en vibration. Dans le cas de la décharge, on passe progressivement de l'excitation localisée due à l'emploi de petites électrodes à l'excitation répartie produite par des électrodes de grand diamètre.

3° Si l'on admet la théorie de propagation qui fait intervenir la pression électronique, on peut l'appliquer dans tous les cas. A côté de l'amortissement des mouvements électroniques provoqué par une pression croissante, une autre cause de disparition des effets de résonance peut jouer un rôle dans cette théorie. L'ionisation limite N décroît rapidement avec la fréquence excitatrice ; d'autre part, quelles que soient la pression et la fréquence, l'existence de la décharge exige au moins un certain degré d'ionisation ; si l'ionisation limite devient inférieure à l'ionisation minimum requise, il n'y a plus de propagation. Sous une pression donnée, comme l'ionisation limite est d'autant plus grande que le tube est plus court, la disparition des phénomènes de propagation aura lieu dans les tubes longs avant de se produire dans les tubes courts.

Minima et amplitudes des variations du potentiel explosif. — Sur une caractéristique, avant la résonance, les oscillations des particules électrisées sont en phase avec le champ excitateur, d'où une densité spatiale positive près de l'électrode à bas potentiel et une densité négative au voisinage de l'autre électrode. Cette distribution des charges spatiales rapproche ce stade de la décharge en haute fréquence de la décharge sous tension continue. Si les électrodes sont de grand diamètre, dans les limites des expériences, c'est-à-dire entre 75 m. et 300 m. de longueur d'onde, les parties des courbes qui précèdent la chute de potentiel tendent à fusionner ; elles sont très voisines pour chaque tube d'une courbe limite idéale ayant l'allure des courbes de Paschen sous tension continue et dont le minimum est précisément le minimum indépendant de la fréquence. Le fait que l'excitation est alternative, de fréquences diverses, semble sans importance quant au mécanisme de la décharge.

L'influence propre de la fréquence se manifeste seulement au moment de la variation brusque de potentiel. Les parties rectilignes des courbes

se détachent à partir de la courbe commune aux différentes fréquences. Les minima qui suivent obéissent à une même loi de variation en fonction de la pression d'après ce que nous avons vu p. 346. Les variations brusques sont ainsi encadrées entre la courbe de Paschen limite et la courbe des minima du potentiel explosif, l'écart entre les deux courbes étant à peu près constant au delà du minimum de Paschen.

Les conditions qui régissent la décharge au moment des minima ne sont pas élucidées. On pourrait supposer, lors du minimum du potentiel explosif relatif à une certaine fréquence, que l'électron atteint l'énergie d'ionisation sur un trajet égal au libre parcours moyen à la pression considérée. J. J. Thomson (37) a utilisé des conditions analogues dans l'étude de la décharge en anneau. En fait, pour les fréquences étudiées, dans le cas de la décharge électrostatique, l'expérience ne vérifie pas les résultats numériques des formules simples telles que celles de J. Thomson (56). Mais ces calculs négligent l'effet des charges spatiales ; or c'est l'action de ces charges qui abaisse le potentiel explosif et imprime ses caractères à la décharge ; il ne faut donc pas s'étonner du désaccord avec l'expérience.

CONCLUSION

L'observation des aspects lumineux de décharges en très haute fréquence et aux faibles pressions et l'étude de leur action sur un résonateur de Hertz m'ont permis de mettre en évidence, de façon certaine, l'existence de phénomènes de propagation par ondes des mouvements des particules électrisées dans un tube à décharges. A partir des systèmes d'ondes stationnaires obtenus pour des excitations convenables du tube, les vitesses de propagation ont été mesurées. L'interprétation théorique des résultats est encore douteuse ; j'ai fait à ce propos une étude critique des mémoires de différents auteurs qui avaient abordé théoriquement le problème des oscillations des particules électrisées dans les plasmas. Le mécanisme de propagation qui fait intervenir à la fois le champ électrique des charges spatiales et la pression du gaz d'électrons définie au sens de la théorie cinétique semble le plus intéressant à considérer ; mais son adoption définitive ou son rejet nécessiteront encore de nombreuses vérifications expérimentales. En particulier, la mesure des densités électroniques qui apparaissent dans ces décharges serait d'une importance capitale; comme l'emploi de sondes se révèle d'un usage difficile, sinon impossible, les progrès ultérieurs exigeront sans doute la mise au point de méthodes fondées sur un autre principe.

J'ai repris ensuite des mesures du potentiel explosif dan sl'hydrogène sur des ondes comprises entre 4 m. et 300 m., à des pressions allant

dans certains cas de 10^{-4} mm. à 1,5 mm. de mercure ; les courbes obtenues confirment et étendent les résultats d'autres auteurs concernant l'existence de variations brusques du potentiel explosif. J'ai montré l'influence fondamentale des dimensions et de la disposition des électrodes utilisées sur les phénomènes observés. J'ai pu établir quelques relations empiriques entre les grandeurs qui interviennent : relation entre la longueur d'onde excitatrice et la pression à laquelle se produit la variation brusque correspondante, influence de la longueur du tube, relation entre la pression et l'amplitude de la variation de potentiel. L'étude des minima du potentiel explosif a également fourni des renseignements intéressants. A la lumière des phénomènes décrits dans la première partie, j'ai tenté d'expliquer les variations brusques par l'intervention dans la période de prédécharge de la fréquence propre de la colonne de gaz ionisé. La question demeure d'une grande complexité et, en raison de toutes les obscurités qui subsistent, les interprétations proposées le sont beaucoup plus comme hypothèses de travail qu'à titre de théories solidement établies.

De ces premières recherches, je garde l'impression que le problème de la décharge en haute fréquence réserve aux chercheurs un domaine très riche et mal exploré ; je souhaite donc en achevant ce mémoire que d'autres expériences apportent bientôt une abondante moisson de résultats nouveaux.

BIBLIOGRAPHIE

1. F. Esclangon. — *Ann. de Phys.*, **1** (1934), 267.
2. K. K. Darrow. — *Bell Syst. tech. J.*, **11** (1932), 576 ; **12** (1933), 91.
3. J. S. Towmsend. — *C. R. Paris*, **186** (1928), 55.
4. C. Gutton, Mitra et Ylostako. — *C. R. Paris*, **176** (1923), 1871.
C. Gutton. — *C. R. Paris*, **178** (1924), 427.
5. R. W. Wood. — *Phys. Rev.*, **35** (1930), 673.
6. Hulburt. — *Phys. Rev.*, **20** (1922), 127.
7. Kirchner. — *Ann. der Phys.*, **77** (1925), 287.
7 *bis*. Kirchner. — *Ann. der Phys.*, **7** (1930), 798.
8. Hiedemann. — *Ann. der Phys.*, **85** (1928), 649.
9. Brasefield — *Phys. Rev.*, **35** (1930), 1073.
10. Rohde. — *Ann. der Phys.*, **12** (1932), 569.
11. C. et H. Gutton. — *C. R. Paris*, **186** (1928), 303.
12. H. Gutton. — *Ann. de Phys.*, **13** (1930), 62.
13. R Zouckermann. — *Ann. de Phys.*, **13** (1940), 78.
14. Tonks et Langmuir. — *Phys. Rev.*, **33** (1929), 195.
15. Gill et Donaldson. — *Phil. Mag.*, **12** (1931), 719.
16. J. Thomson. — *Phil. Mag.*, **23** (1937), 1.
17. M. Chenot. — *C. R Paris*, **192** (1931), 38.
18. M. Chenot. — *C. R. Paris*, **192** (1931), 673.

19. M. Chenot. — *C. R. Paris*, **196** (1933), 1973.
20. G. Mierdel. — *Ann. der Phys.*, **85** (1928), 612.
21. Lilienfeld. — *Ann. der Phys.*, **32** (1910), 673.
22. Goldstein. — *Verh. Deutsch. Physik. Ges.* (1907), 598.
23. H. Konen. — *Verh. Deutsch. Physik. Ges.* (1907), 774.
24. J. W. Beams. — *Phys. Rev.*, **36** (1930), 997.
25. Snoddy, Beams, Ham et Trotter. — *Nature*, **138** (1936), 167.
26. Snoddy, Beams et Dietrich. — *Phys. Rev.*, **50** (1936), 469.
27. Snoddy, Dietrich et Beams. — *Phys. Rev.*, **52** (1937), 739.
28. W. Holzer. — *Z. Phys.*, **77** (1932), 676.
29. Allibone et Schonland. — *Nature*, **134** (1934), 736.
30. Goodlet. — *J. Inst. elec. Engrs*, **81** (1937), 1.
31. Schonland et Collens. — *Proc. Roy. Soc.*, A, **143** (1934), 654.
32. Schonland, Malan et Collens. — *Proc. Roy. Soc.*, A, **152** (1935), 595.
33. T. C. Chow. — *Phys. Rev.*, **37** (1931), 574.
34. R. W. Revans. — *Phys. Rev.*, **44** (1938), 798.
35. J. J. Thomson. — *Phil. Mag.*, **6** (1928), 1254.
36. J. J. Thomson et G. P. Thomson. — *Conduction of electricity through gases*, t. II, 3e éd., 353.
37. J. J. Thomson. — *Proc. Phys. Soc.*, **40** (1928), 79.
38. W. O. Schumann. — *Z. Phys.*, **121** (1943), 7.
39. Debye et Hückel. — *Phys. Z.*, **24** (1923), 185.
40. E. G. Linder. — *Phys. Rev.*, **49** (1936), 753.
41. Seeliger et Steenbeck. — *Z. Phys.*, **113** (1939), 526.
42. C. Gutton et M. Chenot. — *C. R. Paris*, **196** (1933), 589.
43. Rompe et Steenbeck. — *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.*, **18** (1939), 257.
44. T. V. Jonescu. — *J. Phys. Radium*, **5** (1934), 578.
45. Mott-Smith et Langmuir. — *Phys. Rev.*, **28** (1926), 727.
46. Banerji et Ganguli. — *Phil. Mag.*, **11** (1931), 410.
46 *bis*. Banerji et Ganguli. — *Phil. Mag.*, **13** (1932), 494.
47. H. Beck. — *Z. Phys.*, **97** (1935), 355.
48. C. Gutton et G. Laville. — *Ann. des P. T. T.*, **14** (1925), 209.
49. C. Gutton. — *Ann. de Phys.*, **13** (1930), 5.
50. M. Chenot. — *C. R. Paris*, **197** (1933), 1599.
51. C. Gutton et G. Beauvais. — *C. R. Paris*, **194** (1932), 338.
52. M. Laporte. — *Conférences-Rapports* (1934), 44.
53. C. J. Brasefield. — *Phys. Rev.*, **35** (1930), 92.
54. C. J. Brasefield. — *Phys. Rev.*, **37** (1931), 82.
55. E. Hiedemann. — *Phys. Rev.*, **37** (1931), 978.
56. J. Thomson. — *Phil. Mag.*, **10** (1930), 280.
57. J. Thomson. — *Phil. Mag.*, **18** (1934), 696.
58. F. M. Penning. — *Physica*, **7** (1927), 80.
59. J. J. Thomson. — *Phil. Mag.*, **11** (1931), 697.
60. W. Rogowski. — *Z. Phys.*, **100** (1936), 1.
61. P. Mesnage. — *Ann. de Phys.*, **12** (1939), 5.
62. W. Nöller. — *Z. Phys.*, **110** (1938), 320.
63. M. Ponte. — *Nature*, **121** (1928), 243.
64. A. von Hippel. — *Ann. der Phys.*, **87** (1928), 1035.
65. Engel et Steenbeck. — *Elektrische Gasentladungen* (Berlin), (1934), t. II, 85.

66. SEELIGER et HIRCHERT. — *Ann. der Phys.*, **11** (1931), 817.
67. L. B. LOEB. — *Fundamental processes of electrical discharge in gases* (New-York) (1939).
68. ALLIBONE et MEEK. — *Proc. Roy. Soc.*, A, **166** (1938), 97 ; A, **169** (1938), 246.
69. SHERWOOD GITHENS. — *Phys. Rev.*, **57** (1940), 822.
70. GILL et ENGEL. — *Nature*, **159** (1947), 404.

UTILISATION DES PROJECTEURS DANS LA THÉORIE DES GRANDEURS NON SIMULTANÉMENT MESURABLES

Par Olivier COSTA de BEAUREGARD

SOMMAIRE. — L'extension au cas des projecteurs non commutables de la *théorie des propositions* de M. J. von Neumann montre la nécessité de faire appel à la logique à trois valeurs ; on applique la théorie obtenue au problème quantique des grandeurs non simultanément mesurables. On étudie en détail la liaison de la présente théorie avec celle des incertitudes de Heisenberg ; on traite comme exemples le cas des opérateurs de coordonnée et d'impulsion, et celui des composantes rectangulaires d'un moment cinétique orbital.

1. Introduction. — L'objet de la présente étude est de développer et d'expliciter le texte et les calculs de deux notes que nous avons données, sur ce sujet, aux *Comptes Rendus* (1). L'on sait que la nécessité de se libérer du cadre de la logique classique, ou *logique du tiers exclu*, pour traiter de la théorie quantique des grandeurs non simultanément mesurables a été reconnue par plusieurs auteurs, parmi lesquels il faut citer en première ligne G. Birkhoff et J. von Neumann (2), ainsi que Mme P. Destouches-Février (3). Tout à fait indépendamment de ces travaux de logique symbolique (qui, à l'époque, ne nous étaient pas familiers), cherchant nous-même à étendre au cas des projecteurs non commutables la théorie « des opérateurs de projection considérés comme propositions » d'où se peut

(1) Extension d'une théorie de M. J. von Neumann au cas des projecteurs non commutables et Sur la théorie des grandeurs non simultanément mesurables. *C. R. Acad. Sci.*, **221** (1945), 230 et 256.

(2) The logic of Quantum Mechanics. *Annals of Mathematics*, **37** (1936), 837.

(3) *C. R. Acad. Sci.*, **219** (1944), 481 ; **220** (1945), 484, 553, 587 ; **221** (1945), 287 ; **222** (1946), 866, 1087 ; **224** (1947), 545, 803. — Essai sur la structure des théories physiques. *Thèse Paris* (1945).

déduire toute la théorie quantique de la mesure de J. von Neumann (1), force nous fut de découvrir pour notre compte l'inéluctable nécessité de la logique à trois valeurs pour établir la généralisation visée. Nous avons pensé que notre argumentation, libre *a priori* de toute préoccupation de logique symbolique, et d'autre part strictement contenue dans le cadre d'une théorie de physique mathématique (la mécanique quantique systématisée d'après J. von Neumann), serait susceptible d'intéresser quelques lecteurs ; il va sans dire qu'elle n'est pas essentiellement distincte de celles des Auteurs précités ; elle ne prétend qu'au mérite d'être élémentaire.

La théorie en question, cela est clair, se prête à un traitement du problème quantique des grandeurs d'opérateurs non commutables ; celui-ci est alors résolu en des termes non identiques à ceux du célèbre théorème de Heisenberg relatif au produit des écarts quadratiques moyens, dont Pauli (2) et Robertson (3) ont successivement généralisé la démonstration ; cela n'est pas étonnant, et résulte de ce que les termes en lesquels le problème est posé diffèrent. Mais il est certain qu'une relation précise doit exister entre les conclusions des deux théories ; pour la mettre en évidence, nous utilisons les deux avantages essentiels de la démonstration de Robertson : celui de convenir à des opérateurs non commutants quelconques, et celui de permettre des origines arbitraires (mais fixes) pour l'évaluation des écarts quadratiques.

La relation visée s'exprime en termes d'inégalité. Pour terminer, nous considérons l'exemple célèbre des composantes homologues de la position et de l'impulsion d'un corpuscule ponctuel, et ensuite celui des composantes rectangulaires d'un moment cinétique orbital. Il apparaît, sur le premier exemple, que la latitude prévue par la théorie abstraite est mise entièrement à profit, tandis qu'elle n'est aucunement entamée avec le second.

2. Extension d'une théorie de M. J. von Neumann au cas des projecteurs non commutables. Application au problème des grandeurs non simultanément mesurables. — On sait que M. J. von Neumann a donné une théorie quantique générale de la mesure en se servant des propriétés de la décomposition projective des opérateurs hermitiens (4). Rappelons qu'à toute variété linéaire fermée (v. l. f.) (F) de l'espace

(1) *Les fondements mathématiques de la mécanique quantique*, traduit en français par A. Proca, Paris (1946).

(2) Voir H. Weyl. *Gruppentheorie und Quantenmechanik*, Leipzig (1928), 66-67.

(3) Voir J. von Neumann. *Mécanique quantique*, 160 et sq., et note 131, 322.

(4) *Mécanique quantique*, chapitres III et IV.

de Hilbert est associé un opérateur de projection, ou *projecteur*, bien déterminé F, tel que $F\psi$ soit la projection sur (F) de toute fonction ψ. Si (F) est une v. l. f. contenue dans une autre v. l. f. (G), l'on écrit $(F) < (G)$, et l'on convient d'écrire aussi $F < G$; pour l'homogénéité des notations, nous désignerons par (1) l'espace de Hilbert tout entier, v. l. f. qui contient toutes les autres et dont l'opérateur 1 est le projecteur ; et nous désignerons par (0) les v. l. f. vides, dont 0 est le projecteur.

Pour nous, concernant deux v. l. f. (F) et (G), les adjectifs *disjoint* et *orthogonal* ne seront pas synonymes ; nous prendrons le second au même sens qu'en géométrie ordinaire, où l'intersection de deux plans de l'espace tridimensionnel, par exemple, n'est pas vide ; pour nous, deux v. l. f. *disjointes* seront deux v. l. f. *orthogonales* dont l'intersection est vide. Rappelons que, étant données deux v. l. f. disjointes (F) et (G), leur ensemble est désigné par $(F) + (G)$, notation justifiée par le fait que le projecteur de l'ensemble est $F + G$; par ailleurs, étant données deux v. l. f. (F) et (G) telles que $(F) < (G)$, le complément de (F) à (G) est désigné par $(G) - (F)$, notation justifiée par le fait que le projecteur du complément est $G - F$. Il est évident que la condition nécessaire et suffisante pour que deux projecteurs F et G commutent est que leurs v. l. f. soient orthogonales, et que $FG = GF \equiv I$ est le projecteur de leur intersection (I) ; par ailleurs, on démontre que la condition nécessaire etsuffisante pour que le produit de deux projecteurs F et G soit un projecteur est que F et G commutent ; (F) et (G) étant toujours orthogonales, la v. l. f. ensemble s'écrit évidemment $(F) + (G) - (I)$, et son projecteur $F + G - I$.

Un lemme, enfin dont la démonstration est immédiate, et qui va nous être fort utile, est celui-ci : soient (F) et (F′), (G) et (G′) deux couples de v. l. f. complémentaires à une v. l. f. (K), (E) l'ensemble de (F) et (G), (I′) l'intersection de (F′) et (G′) : les v. l. f. (E) et (I′), évidemment disjointes, sont complémentaires à K.

J. von Neumann, en se servant de la théorie de la décomposition projective des opérateurs hermitiens, a montré que toute la théorie quantique de la mesure peut être déduite de ce que nous appellerons *la théorie formelle des questions catégoriques*. Convenons d'appeler *question catégorique* une question susceptible des seules réponses adéquates *oui* et *non*, et représentons respectivement ces réponses par les valeurs numériques 1 et 0 ; avec J. von Neumann, nous attacherons à une telle question « $\mathcal{F}$? » un opérateur F admettant les valeurs propres 1 et 0, et elles seules, c'est-à-dire un projecteur F. Soient alors « $\mathcal{F}$? » et « $\mathcal{G}$? » deux questions catégoriques distinctes, et supposons d'abord que les projecteurs F et G commutent, c'est-à-dire que les v. l. f. (F) et (G) soient orthogonales ; avec J. von Neumann, on peut considérer les questions globales « *$\mathcal{F}$ et $\mathcal{G}$* ? » et

« $\mathcal{F}$ *ou* $\mathcal{G}$? », cette dernière pouvant être entendue au sens *au moins* $\mathcal{F}$ *ou* $\mathcal{G}$, ou bien au sens *si* $\mathcal{F}$ *pas* $\mathcal{G}$, *ou si* $\mathcal{G}$ *pas* $\mathcal{F}$; on s'assure sans peine que ces trois questions, dans le cas considéré, sont des questions catégoriques, dont les projecteurs sont respectivement $I = FG = GF$, $E = F + G - I$, et $F + G - 2I$. Cette théorie peut être généralisée pour un nombre quelconque de v. l. f. orthogonales (F_K).

Revenons alors au problème de deux v. l. f. (F) et (G) seulement, et proposons-nous d'étudier le cas où elles ne sont pas orthogonales. Désignons toujours par (I) la v. l. f. intersection de (F) et de (G) ; son projecteur I est bien défini, mais, dans le cas général que nous considérons, il n'a plus l'expression simple et explicite $FG = GF$. Par ailleurs, désignons respectivement par (J_{nn}), (J_{on}), (J_{no}) les v. l. f. intersections de $(1)-(F)$ et de $(1)-(G)$, de (F) et de $(1)-(G)$, de $(1)-(F)$ et de (G). Les quatre v. l. f. (I), (J_{nn}), (J_{on}), (J_{no}) sont évidemment disjointes ; nous verrons un peu plus loin que la condition nécessaire et suffisante pour qu'elles soient complémentaires à (1) est que les v. l. f. (F) et (G) soient orthogonales.

D'après la théorie de J. von Neumann, toute fonction de (I) est une réponse *oui* aux deux questions simples « $\mathcal{F}$? » et « $\mathcal{G}$? » ; elle est alors, évidemment, une réponse *oui* à la question complexe « $\mathcal{F}$ *et* $\mathcal{G}$? », et il est clair qu'il n'existe pas de réponse *oui* à cette question complexe en dehors des fonctions contenues dans (I).

De même, toute fonction de (J_{nn}), orthogonale à la fois à (F) et à (G), est une réponse *non* à chacune des deux questions simples ; toute fonction de (J_{on}), contenue dans (F) et orthogonale à (G), est une réponse *oui* à « $\mathcal{F}$? » et une réponse *non* à « $\mathcal{G}$? », et toute fonction de (J_{no}) une réponse *non* à « $\mathcal{F}$? » et une réponse *oui* à « $\mathcal{G}$? ». Chacune de ces réponses constitue évidemment une réponse *non* à la question complexe « $\mathcal{F}$ *et* $\mathcal{G}$? » ; par une extension tout indiquée, l'on admettra que toute combinaison linéaire de ces trois types de réponses, c'est-à-dire toute fonction contenue dans la v. l. f.

$$(J) \equiv (J_{nn}) + (J_{on}) + (J_{no}),$$

est une réponse *non* à la question « $\mathcal{F}$ *et* $\mathcal{G}$? ».

Maintenant, il est clair qu'il y a dans l'espace de Hilbert des fonctions orthogonales à la fois à (I) et à (J). En effet, dire que les v. l. f. (F) et (G) sont obliques l'une sur l'autre, c'est dire qu'il existe dans (F), par exemple, des fonctions à la fois non contenues dans (G) et non orthogonales à (G) ; c'est dire encore que les deux v. l. f. (I) et (J_{on}), disjointes et contenues dans (F), ne sont pas complémentaires à F.

Posons alors par définition [1]

$$(F_1) = (F) - (I) - (J_{on}), \qquad (G_1) = (G) - (I) - (J_{no}),$$

et de même

$$(F_2) = (1) - (F) - (J_{nn}) - (J_{no}), \qquad (G_2) = (1) - (G) - (J_{nn}) - (J_{on});$$

les v. l. f. (F_1) et (F_2), par exemple, sont disjointes comme contenues, la première dans (F), la seconde dans (1) — (F) ; les formules que nous venons d'écrire montrent alors que l'on a

$$(F_1) + (F_2) = (G_1) + (G_2) = (K),$$

(K) désignant la v. l. f. complémentaire à (1) des quatre v. l. f. (I), (J_{nn}), (J_{on}), (J_{no}) :

$$(K) = (1) - (I) - (J_{nn}) - (J_{on}) - (J_{no}).$$

Toute fonction de (K) peut, par exemple, d'une manière unique, être décomposée en la somme de deux fonctions orthogonales appartenant l'une à (F_1), l'autre à (F_2); d'après J. von Neumann, la première est une réponse *oui* et la seconde une réponse *non* à la question « $\mathcal{F}$? » ; par contre, l'une et l'autre, obliques sur (G), sont des réponses ambiguës, ou réponses *peut-être* à la question « $\mathcal{G}$? ». Les mêmes considérations s'appliquent aux v. l. f. (G_1) et (G_2), et l'on voit finalement que toute fonction contenue dans (K) admet deux décompositions en deux fonctions orthogonales ; sous la première forme, elle est la somme d'une réponse *oui et peut-être* et d'une réponse *non et peut-être* à la question complexe ; sous la seconde forme, elle est la somme d'une réponse *peut-être et oui* et d'une réponse *peut-être et non*. Le point important est que chacune des réponses du premier couple est, essentiellement, une fonction oblique sur chacune des réponses du second couple, et il apparaît par là que l'ensemble des réponses du type *oui et peut-être* n'est pas disjoint de l'ensemble des réponses du type *non et peut-être* ; or si, à la rigueur, on pouvait être tenté de regarder ces dernières comme des réponses *non* à la question complexe, il est clair que les premières sont certainement des réponses ambiguës à cette question complexe. En d'autres termes, la v. l. f. (K), dont l'existence est caractéristique

[1] Nos notations et notre manière de raisonner actuelles diffèrent de celles que nous avions employées dans la première de nos notes citées ; le raisonnement de notre note, en effet, prêtait à l'objection que la v. l. f. ensemble de deux v. l. f. obliques l'une sur l'autre n'est pas nécessairement fermée ; le raisonnement du présent texte ne donne pas lieu à cette objection, et grâce à lui la théorie que nous avions en vue est établie avec rigueur.

du cas où les v. l. f. (F) et (G) sont obliques l'une sur l'autre, contient des réponses à la question « $\mathcal{F}$ *et* $\mathcal{G}$? » qui ne sont ni des réponses *oui*, ni des réponses *non*, mais certainement des réponses ambiguës, ou réponses *peut-être*. Conjointement aux réponses *oui* et aux réponses *non*, les réponses *peut-être* épuisent le contenu de l'espace de Hilbert; par ailleurs, il n'existe aucune raison de subdiviser la v. l. f. (K) en éléments disjoints, les deux aspects que peut prendre une fonction quelconque de (K) n'étant pas disjoints l'un de l'autre.

Finalement, le cadre logique nécessaire et suffisant pour traiter le problème de la question « $\mathcal{F}$ *et* $\mathcal{G}$? » dans le cas où les v. l. f. (F) et (G) ne sont pas orthogonales est le cadre de la logique à trois valeurs; si les v. l. f. (F) et (G) deviennent orthogonales, la v. l. f. (K) contenant les réponses ambiguës s'évanouit, et l'on retombe sur la logique du tiers exclu.

Il est facile, en terminant, de définir par sa décomposition projective l'opérateur Q de la question « $\mathcal{F}$ *et* $\mathcal{G}$? ». Attribuons respectivement aux trois réponses possibles *oui*, *non*, *peut-être*, des valeurs numériques fixes i, j, k; afin de retrouver la coïncidence avec la théorie de J. von Neumann dans le cas de l'orthogonalité ($K = 0$), nous poserons évidemment

$$i = 1, \qquad j = 0;$$

par ailleurs, il est évidemment tout indiqué de prendre la valeur fixe k de manière que

$$0 < k < 1.$$

Cela étant, l'expression de la décomposition projective de l'opérateur Q à trois valeurs propres attaché à la question « $\mathcal{F}$ *et* $\mathcal{G}$? » sera évidemment

$$Q = i.I + j.J + k.K.$$

De même l'opérateur Q′ attaché à la question « $\mathcal{F}$ *ou* $\mathcal{G}$? » entendue avec exclusion aurait la même forme, avec

$$I' = J_{on} + J_{no} \qquad J' = I + J_{nn} \qquad K' = K.$$

La théorie formelle étant ainsi précisée, il est aisé de l'appliquer, comme l'a fait J. von Neumann dans le cas simple, à la théorie quantique des grandeurs non simultanément mesurables. Soient $\mathcal{R}$ et $\mathcal{S}$ deux grandeurs physiques dont les opérateurs hermitiens R et S ne commutent pas, et soient δr et δs deux intervalles arbitrairement choisis dans les spectres des valeurs de $\mathcal{R}$ et de $\mathcal{S}$; introduisons les décompositions projectives de ces deux opérateurs qui, on le sait, sont

uniques (lorsqu'elles existent), et se représentent symboliquement sous la forme

$$R = \int_{-\infty}^{+\infty} r dF(r), \qquad S = \int_{-\infty}^{+\infty} s dG(s) ;$$

R et S ne commutant pas, les projecteurs δF et δG attachés respectivement aux intervalles δr et δs ne commuteront qu'accidentellement ; si donc, à un instant t, l'on fait sur le système physique une mesure équivalant à la question globale « *la valeur de* $\mathcal{R}$ *est-elle comprise dans* δr *et celle de* $\mathcal{S}$ *dans* δs ? », la théorie de cette mesure est celle que nous avons donnée ci-dessus, et qui requiert le cadre d'une logique à trois valeurs.

Soit δI le projecteur de l'intersection des v. l. f. (δF) et (δG) ; d'après la théorie de J. von Neumann, la probabilité d'une réponse *oui* à la question précédente, question que nous désignerons brièvement par « δr *et* δs ? », est à chaque instant t (1)

$$(1) \qquad w_t = (\psi_t, \delta I \psi_t) = \| \delta I . \psi_t \|^2 .$$

Si nous considérons une suite de couples d'intervalles δr et δs tels que les segments δr_k et δs_k soient entièrement contenus dans les segments δr_{k+1} et δs_{k+1}, la probabilité $w(t)$ est une fonction non décroissante de l'indice k ; par ailleurs, si l'on prend pour intervalle relatif à la grandeur $\mathcal{R}$, par exemple, l'axe r tout entier, le projecteur δF correspondant n'est autre que 1, qui commute avec δG, en sorte qu'alors la v. l. f. attachée à la troisième valeur, ou valeur ambiguë, s'évanouit. En d'autres termes, on peut affirmer d'une part que la probabilité d'une réponse *oui* à la question « δr *et* δs ? » ne peut qu'augmenter si l'on englobe les intervalles δr et δs dans de nouveaux intervalles qui les contiennent, et d'autre part que l'on peut toujours pousser cet élargissement des intervalles assez loin pour faire s'évanouir la réponse ambiguë et retomber sur le cas d'une question catégorique. Mais il est bien clair que la théorie ainsi conduite n'introduit aucune valeur algébrique caractéristique du produit $\delta r . \delta s$ et telle que, par exemple, au-dessous de cette valeur la réponse *oui* soit impossible, ou bien telle qu'au-dessus de cette valeur la réponse *peut-être* soit exclue ; de par la nature même du problème tel que nous l'avons abordé, une telle valeur caractéristique du produit $\delta r . \delta s$ n'existe pas ; il est clair, notamment, que la valeur de $\delta r . \delta s$ pour laquelle l'une des deux éventualités que nous avons envisagées se produit (si elle se produit pour $\delta r . \delta s \neq 0$ ou $\neq \infty$) varie avec le choix qu'on peut faire des couples δr_k, δs_k successifs.

(1) Nous utilisons les notations classiques de la théorie de l'espace hilbertien.

Finalement, il y a bien une certaine similitude qualitative entre la théorie des grandeurs non simultanément mesurables que nous venons de donner, et la théorie telle qu'elle ressort du théorème célèbre de Heisenberg ; mais cette similitude n'est pas une équivalence ; cela tient à ce que le problème, posé en termes essentiellement différents de ceux choisis par Heisenberg, possède alors une solution différente.

Naturellement, nous devons maintenant expliquer en quoi notre manière de poser le problème diffère de celle de Heisenberg, et quelle relation précise existe entre sa solution par Heisenberg et par nous-même.

3. Rappel du théorème de Heisenberg. Sa relation avec la théorie précédente. — La démonstration théorique initiale des relations d'incertitude, par Heisenberg, était donnée sous l'hypothèse d'une répartition de Gauss des probabilités, et pour le couple d'opérateurs fondamentaux $X \equiv x$ et $P_x \equiv -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}$ attachés à une coordonnée et à la composante homologue de l'impulsion d'un corpuscule (1). Une première généralisation de cette démonstration, due à Pauli, a été exposée par H. Weyl ; elle s'affranchit de toute forme particulière attribuée à la fonction ψ mais elle fait encore appel aux propriétés spéciales des opérateurs X et P_x, en sorte qu'elle ne peut être étendue au cas général des opérateurs non commutables (2). Robertson, enfin, a donné du théorème de Heisenberg une démonstration tout à fait abstraite, explicitement appuyée sur l'inégalité de Cauchy-Schwartz ; elle convient au cas de deux opérateurs hermitiens non commutatifs quelconques, et elle est valable quelles que soient les origines, fixes, choisies pour évaluer les écarts quadratiques des grandeurs considérées (3) ; nous allons rappeler ici la marche de cette démonstration, en raisonnant avec le maximum de généralité.

Soient toujours $\mathcal{R}$ et $\mathcal{S}$ deux grandeurs physiques, dont les opérateurs hermitiens R et S ne commutent pas ; prenons, dans les spectres respectifs de ces opérateurs, deux valeurs arbitraires, *mais fixes*, r_0 et s_0, qui serviront d'origines pour évaluer les dispersions ε et η de $\mathcal{R}$ et de $\mathcal{S}$. D'après la théorie quantique de la mesure, les opérateurs représentant les écarts quadratiques de $\mathcal{R}$ et de $\mathcal{S}$ par rapport

(1) *Zeitschrift für Physik*, **43** (1927), 179-180.

(2) H. Weyl. *Gruppentheorie und Quantenmechanik*, Leipzig (1928), 66-67. — Voir aussi L. de Broglie. *La Quantification dans la nouvelle mécanique*, Paris (1932), 199-203.

(3) Voir J. von Neumann. *Op. cit.* (trad. française), 160-161 et note 131, 322 ; ainsi que L. de Broglie. *Théorie générale des particules à spin*, Paris (1943), 30-32.

aux origines r_0 et s_0 sont respectivement $(R - r_0)^2$ et $(S - s_0)^2$, en sorte que les racines carrées des valeurs moyennes à l'instant t de ces écarts, c'est-à-dire les *dispersions*, ont pour expressions

$$\varepsilon = \sqrt{(\psi, (R - r_0)^2\psi)} \equiv \| (R - r_0)\psi \| \qquad \text{et} \qquad \eta = \| (S - s_0)\psi \| .$$

L'inégalité bien connue de Cauchy-Schwartz [1] permet alors d'écrire

$$\| (R - r_0)\psi \| \cdot \| (S - s_0)\psi \| \geqslant | ((R - r_0)\psi, (S - s_0)\psi) | ;$$

à son tour, le nombre complexe du second membre est borné inférieurement en module par le coefficient de i de sa partie imaginaire, c'est-à-dire suivant

$$| ((R - r_0)\psi, (S - s_0)\psi) | \geqslant \\ \left| \frac{1}{2i} \left\{ ((R - r_0)\psi, (S - s_0)\psi) - ((S - s_0)\psi, (R - r_0)\psi) \right\} \right| ;$$

finalement, compte tenu de l'hermiticité des opérateurs $R - r_0$ et $S - s_0$, ainsi que du fait que leur commutateur est évidemment le même que celui des opérateurs R et S, l'on aboutit à la formule très importante

$$(2) \qquad \boxed{\varepsilon_t \eta_t \geqslant \left| \left(\psi_t, \frac{1}{2i}[RS - SR]\psi_t\right) \right| ,}$$

ainsi qu'à l'énoncé : *le produit à l'instant t des dispersions de deux grandeurs d'opérateurs* R *et* S *non commutables est borné inférieurement en module par la valeur moyenne au même instant de la grandeur dont l'opérateur hermitien est* $\frac{1}{2i}[RS - SR]$.

Telle est la forme la plus générale et la plus abstraite qu'on puisse donner, avec Robertson, à la théorie de Heisenberg. Maintenant, nous devons relier cette théorie à celle qui a fait l'objet du numéro précédent; auparavant, quelques remarques seront indispensables.

Tout énoncé statistique, tel que celui du théorème de Heisenberg, peut être interprété de deux points de vue distincts. Le point de vue *a priori*, celui de l'*espérance mathématique*, s'applique au cas individuel avant l'événement ; voici, selon ce point de vue, la signification du théorème de Heisenberg : étant donné *un* système physique ψ^t sur lequel on se propose, à un instant à venir t, de mesurer *soit* la grandeur $\mathcal{R}$, *soit* la grandeur $\mathcal{S}$, le produit des dispersions possibles dans chaque cas est borné inférieurement suivant la formule (2). Le point de vue *a posteriori*, celui de la *répartition statistique*,

(1) Voir par exemple J. von Neumann. *Op. cit.*, 28-29.

s'applique aux collectifs après l'événement ; voici, selon ce point de vue, la signification du théorème de Heisenberg : étant donné un grand nombre de systèmes physiquement identiques, décrits par le même ψ_t et arbitrairement répartis en deux classes, à un même instant passé t on a mesuré la grandeur $\mathcal{R}$ sur les systèmes de la première classe et la grandeur $\mathcal{S}$ sur ceux de la seconde classe ; le produit des dispersions constatées est borné inférieurement suivant la formule (2). De par la constitution même de la théorie, il est tout à fait exclu que puisse être tentée une mesure simultanée des grandeurs $\mathcal{R}$ et $\mathcal{S}$ sur *un* système physique ψ_t ; aucun opérateur ne pourrait être assigné à cette tentative, et cela du fait, précisément, que R et S ne commutent pas.

Tout autre était le point de vue de notre théorie du numéro 2. Là, notre question « δr *et* δs ? » était considérée d'une manière globale pour *un* système physique, et *nous y avons attaché un opérateur hermitien bien déterminé* Q ; la lourde rançon, si l'on ose dire, de la prétention que nous avons eue a été l'apparition obligée de la logique à trois valeurs ; notre question globale, posée pour des grandeurs d'opérateurs non commutables, cessait d'avoir un sens en logique classique. Remarquons donc bien, avant de poursuivre, que notre théorie du numéro 2 se situe, de par sa nature même, dans un cadre beaucoup plus restrictif que la théorie de Heisenberg-Pauli-Robertson.

Pour faire la comparaison détaillée des deux théories, reprenons notre couple d'intervalles à bords nets, ou *fenêtres*, δr et δs, du numéro 2, ainsi que le couple d'origines arbitraires r_0 et s_0 que nous venons d'introduire pour les dispersions ε et η ; *faisons coïncider* r_0 *et* s_0 *avec les milieux des fenêtres* δr *et* δs. Formellement, la notion de *dispersion* est l'analogue de celle d'un *rayon de giration* ; toute dispersion ε peut être « réalisée » au moyen de deux masses concentrées aux distances $\pm\,\varepsilon$ de l'origine r_0 choisie ; et c'est de cette manière que la totalité des masses est rassemblée le plus près de r_0. Désignons alors par $|\,\bar{q}_t\,|$ la quadruple valeur de la borne de Heisenberg, qui est telle qu'on ait

$$(3) \qquad \boxed{2\varepsilon_t \,.\, 2\eta_t \geqslant |\,\bar{q}_t\,|}\,, \qquad \boxed{\bar{q}_t = (\psi,\, 2i[\mathrm{SR}-\mathrm{RS}]\psi)\,;}$$

enfin, désignons par t_0 l'instant d'une mesure.

Première hypothèse : $\delta r.\delta s < |\,\bar{q}_{t_0-0}\,|$; *la question* « δr et δs ? » *est-elle susceptible d'une réponse* oui ?

Plaçons-nous d'abord dans le cas particulier très important où le commutateur $2i[\quad]$ est un multiple constant de l'opérateur unité

$$2i[\mathrm{SR}-\mathrm{RS}] = q_0.1\,;$$

on sait que ce cas est caractéristique des grandeurs canoniquement *conjuguées* de la mécanique analytique, et notamment des composantes homologues de la position et de l'impulsion d'un point matériel [1]. *Dans l'hypothèse faite, et dans le cas des grandeurs canoniquement conjuguées, la réponse* oui *est impossible ;* en effet, si la réponse *oui* était obtenue, à l'instant $t_0 + 0$ le produit $2\varepsilon . 2\eta$ serait inférieur à $\delta r . \delta s$, et par suite inférieur à la borne qui lui était assignée à l'instant $t_0 - 0$; comme cette borne est une constante absolue, l'hypothèse d'une réponse *oui* est absurde [2].

Toujours dans la même hypothèse relative à la grandeur des fenêtres, considérons le cas général où le commutateur $2i[SR - RS]$ est un opérateur hermitien quelconque ; on est dans ce cas, par exemple, lorsqu'on étudie les composantes rectangulaires d'un moment cinétique, orbital ou propre. Dans ce cas, la possibilité d'une réponse *oui* à la question « δr *et* δs ? » n'est pas exclue, mais *on peut affirmer que la réponse ne sera pas certainement* oui. En effet, dire que la réponse serait certainement *oui* serait dire que la probabilité w_{t_0-0}, dont l'expression est donnée par la formule (1), serait égale à 1 ; s'il en était ainsi, le produit des dispersions ε et η serait inférieur à $\delta r . \delta s$, hypothèse contradictoire avec celle dans laquelle nous nous sommes essentiellement placés.

Seconde hypothèse : $\delta r . \delta s \geqslant | \bar{q}_{t_0-0} |$.

Dans ce cas, la théorie ne s'oppose pas à ce que, éventuellement, la réponse à la question « δr *et* δs ? » puisse être certainement *oui* (c'est-à-dire que l'expression particulière de la fonction ψ puisse être telle qu'on ait $w_{t_0-0} = 1$) ; mais, pour deux raisons, elle n'affirme même pas qu'en général (c'est-à-dire abstraction faite de l'expression du ψ) la réponse *oui* soit possible ; d'abord, parce que l'expression $| \bar{q}_t |$ n'est pas la valeur du quadruple produit des dispersions, *mais une borne inférieure* de cette valeur ; ensuite parce que, comme il a été dit, la théorie de la question « δr *et* δs ? » implique, de par sa nature, une restriction beaucoup plus forte que la théorie statistique de Heisenberg.

4. Exemples illustrant les considérations précédentes. — Pour commencer, considérons à nouveau l'exemple célèbre d'une coordonnée, x, d'un corpuscule et de la composante homologue, p_x, de l'impulsion ;

(1) Etant donné un couple d'opérateurs du type considéré (agissant naturellement sur les mêmes variables), Dirac a montré qu'un changement de variable permet toujours de ramener l'un d'eux à la forme x et l'autre à la forme $\partial/\partial x$ (*Les principes de la mécanique quantique*, §§ 33 et 34 ; traduction Proca et Ullmo, Paris, 1931).

(2) C'est à M. L. de Broglie que nous sommes redevable d'avoir été éclairé sur ce point fort important.

les opérateurs correspondants sont bien connus, et satisfont à une relation de non-commutation, également bien connue :

$$(4) \qquad X = x, \qquad P_x = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x}, \qquad XP_x - P_xX = \frac{h}{2\pi i}.$$

Prenons alors, dans les spectres respectifs des opérateurs X et P_x, deux intervalles à bords nets, ou *fenêtres*, δx et δp_x, et demandons-nous à quelles conditions la question globale « δx *et* δp_x ? » est susceptible d'une réponse *oui*, le sens de cette question étant, sous forme explicite, « *à l'instant t, la valeur de x sera-t-elle comprise dans* δx *et celle de* p_x *dans* δp_x *?* ». Avant d'examiner ce problème d'une manière directe, rappelons quelles ont été les conclusions de la discussion abstraite de la fin du numéro précédent :

α) *si* $\delta x.\delta p_x < h/\pi$, *la réponse* oui *est certainement impossible ;*

β) *si* $\delta x.\delta p_x \geqslant h/\pi$, *l'on n'affirme pas que la réponse* oui *soit possible.*

Soient alors $x = x_1$ et $x = x_2$ ($x_1 < x_2$) les extrémités de l'intervalle δx, et de même p_1 et p_2 les extrémités de l'intervalle $\delta p_x = \delta p$; une réponse *oui* à la question « δx ? » est une fonction propre de l'opérateur $X = x$ relative à l'intervalle δx, c'est-à-dire une fonction de la forme

$$(5) \qquad \psi(x) = \begin{cases} \text{o pour } x \leqslant x_1 \text{ ou } x > x_2, \\ \text{arbitraire pour } x_1 < x \leqslant x_2. \end{cases}$$

De même, une réponse *oui* à la question « δp_x ? » est une fonction propre de l'opérateur $P_x = P$ relative à l'intervalle δp, c'est-à-dire une fonction de la forme

$$(6) \qquad \psi(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(p) e^{-\frac{2\pi i}{h}xp} dp,$$

avec

$$(7) \qquad \varphi(p) = \begin{cases} \text{o pour } p \leqslant p_1 \text{ ou } p > p_2, \\ \text{arbitraire pour } p_1 < p \leqslant p_2. \end{cases}$$

Une réponse *oui* à la question globale « δx *et* δp_x ? » devrait, à la fois, avoir une forme satisfaisant à la condition (5) et, développée en intégrale de Fourier suivant (6), être telle que la fonction φ associée ait une forme satisfaisant à la condition (7) ; on sait que la chose est impossible lorsque les deux intervalles δx et δp_x sont tous deux bornés. Finalement, l'étude directe du problème nous montre que *la condition nécessaire et suffisante pour que la question* « δx et δp_x ? » *soit éventuellement susceptible d'une réponse* oui *est que l'un au moins des deux intervalles* δx *et* δp_x *s'étende de* $-\infty$ *à* $+\infty$. Il est clair que ce résultat est compatible avec ceux de l'analyse générale abstraite

du numéro précédent ; considéré sous le rapport de la possibilité d'une réponse *oui* à la question « δx *et* δp_x ? », il se situe dans le cas le plus défavorable de tous ceux qu'on pouvait envisager *a priori* (¹).

Comme second exemple, considérons les composantes quantiques $\mathfrak{M}_x$ et $\mathfrak{M}_y$ d'un moment cinétique orbital suivant deux axes rectangulaires ; $\mathfrak{M}_z$ désignant la composante suivant l'axe qui complète le trièdre, on établit sans peine, entre les opérateurs M, la relation de non-commutation

$$(8) \qquad M_x M_y - M_y M_x = \frac{h}{2\pi i} M_z,$$

évidemment conservative par permutation circulaire (²). Si $\overline{m}_z$ désigne la valeur moyenne probable à l'instant t de la composante $\mathfrak{M}_z$, il résulte du théorème de Heisenberg généralisé que le quadruple produit des dispersions ε et η sur $\mathfrak{M}_x$ et $\mathfrak{M}_y$ au même instant est borné inférieurement suivant

$$(9) \qquad 2\varepsilon_t . 2\eta_t \geqslant \frac{h}{\pi} \mid \overline{m}_{zt} \mid .$$

Supposons alors qu'à l'instant t l'on fasse une mesure sur le système ψ_t destinée à révéler si les composantes $\mathfrak{M}_x$ et $\mathfrak{M}_y$ du moment

(¹) Le raisonnement, élémentaire et classique, que nous venons de rappeler permet d'exclure la possibilité d'une réponse *oui* lorsque la question « δx *et* δp_x ? » est posée avec deux intervalles doublement bornés. Voici un raisonnement plus général qui permet, dans les mêmes conditions, d'exclure les réponses *non* des types « *oui et non* » et « *non et oui* » : il serait d'ailleurs intéressant de rechercher si les réponses *non* du type « *non et non* » sont également exclues.

Il suffit, pour que la transformée de Fourier $\psi(x)$ d'une fonction $\varphi(p)$ soit analytique, que $\varphi(p)$ converge vers zéro suffisamment vite lorsque $p \to \pm \infty$; cette condition est satisfaite en particulier si $\varphi(p)$ est nulle en dehors d'un intervalle p_1, p_2. Or, une fonction analytique ne peut s'annuler pour toutes les valeurs d'un intervalle sans être identiquement nulle. Considérant successivement les transformations de Fourier directe et inverse, l'on exclut bien, par ce raisonnement, les trois schémas (qui s'entendent d'eux mêmes) :

$$\left\{ \begin{matrix} x_1 < x \leq x_2 \\ p_1 < p \leq p_2 \end{matrix} \right\}, \qquad \left\{ \begin{matrix} x \leq x_1, \ x_2 < x \\ p_1 < p \leq p_2 \end{matrix} \right\}, \qquad \left\{ \begin{matrix} x_1 < x \leq x_2 \\ p \leq p_1, \ p_2 < p \end{matrix} \right\}.$$

Compte tenu de la démonstration de Dirac à laquelle nous avons fait allusion plus haut, ces résultats peuvent être étendus aux couples quelconques d'opérateurs à commutateur constant, ce qui généralise l'un des résultats du texte (nº 3, « première hypothèse », cas particulier).

Nous saisissons l'occasion de cette note pour exprimer à M. L. Van Hove toute la reconnaissance que nous lui devons pour les clartés que nous avons retirées de nos échanges de vues avec lui.

(²) Voir notamment L. de Broglie. *Particules à spin*, 33-41 (Paris, 1943).

cinétique orbital ont simultanément la valeur zéro ; cette mesure équivaut à une question que nous désignerons symboliquement par « $m_x = 0$, $m_y = 0$? ». Pour la question ainsi posée le produit des *fenêtres* est nul, donc inférieur en général à la borne de Heisenberg $|\overline{m}_z(t_0 - 0)|$; mais comme, ici, cette borne n'est pas une constante, et que, notamment, elle est susceptible de subir une transition brusque à l'instant t_0 d'une mesure, la possibilité d'une réponse *oui* à la question posée n'est pas exclue par la théorie abstraite ; cette théorie exige simplement que, si $\overline{m}_z(t_0 - 0) \neq 0$, la réponse ne soit pas certainement *oui*, c'est-à-dire que la probabilité de cette réponse *oui* soit inférieure à 1. Ceci étant rappelé, voyons à quelles conclusions conduit l'étude directe du problème.

Appelons α, β, γ les angles polaires relatifs aux axes x, y, z ; l'opérateur M_z, par exemple, a pour expression

$$(10) \qquad M_z = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial\gamma} \qquad \left(\gamma = \operatorname{arc\,tg}\frac{y}{x}, \quad -\pi < \gamma \leqslant +\pi\right);$$

on sait que, p désignant un entier négatif, nul ou positif, et c_p une constante par rapport à γ, c'est-à-dire une fonction de z et de $x^2 + y^2$, les fonctions propres de cet opérateur sont de la forme

$$(11) \qquad \zeta_p = c_p(z, x^2 + y^2)e^{ip\gamma};$$

nous pouvons évidemment rapporter l'espace x, y, z au système triplement orthogonal z, $\rho_z = \sqrt{x^2 + y^2}$, γ, et par conséquent développer toute fonction $\psi(x, y, z)$ suivant le système des fonctions (11) qui sont orthogonales.

Considérons de même les deux séries de fonctions propres ξ_m et η_n des opérateurs M_x et M_y

$$(12) \qquad \xi_m = a_m(x, y^2 + z^2)e^{im\alpha}, \qquad \eta_n = b_n(y, z^2 + x^2)e^{in\beta},$$

et demandons-nous s'il existe des fonctions communes aux deux séries ; il est clair, pour cela, qu'on devra avoir séparément

$$e^{im\alpha} = e^{in\beta}, \qquad a_m = b_n;$$

la première condition ne peut être satisfaite que pour $m = n = 0$, et la seconde exige alors que l'on ait

$$a_0(x, y^2 + z^2) \equiv b_0(y, z^2 + x^2) = c_0(x^2 + y^2 + z^2) \equiv c_0(\rho^2).$$

Ainsi, les seules fonctions propres communes aux opérateurs M_x et M_y sont les fonctions à symétrie sphérique de l'espace ; *ipso facto*, elles sont fonctions propres de l'opérateur M_z ; pour chacun de ces trois opérateurs, elles correspondent à la valeur propre *zéro*. L'on voit ainsi qu'il existe une valeur et une seule des composantes du moment

cinétique $\mathfrak{M}$ telle que deux composantes rectangulaires puissent être mesurées simultanément, la valeur *zéro* : et alors que, *ipso facto*, la troisième composante est mesurée, et vaut *zéro*. Autrement dit encore, dans un cas et un seul le moment cinétique quantique peut être représenté par un vecteur ordinaire de l'espace, le cas où ce vecteur est nul ; *les trois questions doubles* « $m_x = 0$ et $m_y = 0$? », « $m_y = 0$ et $m_z = 0$? », « $m_z = 0$ et $m_x = 0$? », *ainsi que la question triple* « $m_x = 0$, $m_y = 0$, $m_z = 0$? » *sont quatre questions rigoureusement équivalentes en ce qui concerne la réponse* oui.

Cela étant, soit toujours t_0 l'instant où l'on posera au système la question « $m_x = 0$ *et* $m_y = 0$? » ; développons la fonction d'onde $\psi(t_0 - 0)$ suivant le système des fonctions propres de l'opérateur M_z, sous la forme

$$(13) \qquad \psi(x, y, z, t_0 - 0) = \sum_{-\infty}^{+\infty} c_p(z, x^2 + y^2, t_0 - 0) e^{ip\gamma} ;$$

dans le cas général, aucune relation particulière entraînant $\overline{m}_z(t_0 - 0)$ ne sera satisfaite par les coefficients $c_p(t_0 - 0)$, et par ailleurs le coefficient $c_0(t_0 - 0)$ n'aura aucune raison d'être nul ; tout ce qu'on peut dire est que la première hypothèse entraîne $| c_0 | < 1$. Autrement dit, dans le cas général, bien que la borne de Heisenberg $\overline{m}_z(t_0 - 0)$ ne soit pas nulle (tandis que le produit des largeurs des *fenêtres* l'est par hypothèse), la question « $m_x = 0$ *et* $m_y = 0$? » est susceptible d'une réponse *oui*, et la probabilité de cette réponse *oui* est inférieure à 1 (ou, si l'on veut, la réponse ne sera pas certainement *oui*). C'est là, très exactement, l'énoncé le plus favorable compatible avec l'analyse abstraite de la fin du numéro **3**.

Si la réponse *oui* survient, la probabilité qui lui est attachée subit une transition et devient égale à 1 ; simultanément, la valeur moyenne $\overline{m}_z$ subit une transition et devient nulle ; l'on a donc, aussitôt après la survenue (éventuelle) de la réponse *oui*,

$$w(t_0 + 0) = 1, \qquad \overline{m}_z(t_0 + 0) = 0.$$

Exceptionnellement, l'on peut avoir, aussitôt avant la mesure,

$$| c_0(t_0 - 0) | = 1,$$

ce qui entraîne nécessairement

$$c_p(t_0 - 0) = 0 \qquad \text{pour} \qquad p \neq 0 ;$$

conformément à la théorie abstraite, on voit que lorsque la réponse sera certainement *oui* ($w(t_0 - 0) = 1$), la borne de Heisenberg est ici nulle ($\overline{m}_z(t_0 - 0) = 0$).

Finalement, l'analyse détaillée de deux exemples classiques a illustré de manière très parlante la théorie abstraite ; considérés par rapport à la possibilité d'une réponse *oui* à la question « δr *et* δs ? », l'exemple des grandeurs x et p_x vient réaliser l'hypothèse la plus défavorable de toutes celles prévues par la théorie abstraite, et celui des grandeurs M_x et M_y l'hypothèse la plus favorable.

Le Gérant : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1948, 2e TRIMESTRE, No D'ORDRE 727, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. No 892. — 5-1948.

ÉTUDE DES ALLIAGES CÉRIUM-MAGNÉSIUM

Par Françoise MAHN
Ingénieur-chimiste I. C. P.
Attachée de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique.

SOMMAIRE. — Les études précédentes ont porté sur l'établissement du diagramme d'état des alliages cérium-magnésium ; elles ont été faites à partir de cérium impur.

Certains auteurs ont constaté, en outre, sur des échantillons titrant de 20 à 40 o/o de cérium, un léger ferromagnétisme propre aux alliages cérium-magnésium. D'autre part, la question du cérium présentait un aspect nouveau du fait de l'existence de plusieurs états allotropiques. C'est pourquoi, il a paru intéressant d'entreprendre, par plusieurs méthodes permettant de recouper les résultats obtenus, une étude des alliages cérium-magnésium avec des constituants purs. L'objet de cette recherche étant de mettre en évidence l'intérêt des mesures magnétiques dans la détermination du diagramme d'état d'alliages paramagnétiques.

Dans le but de réaliser des alliages cérium-magnésium aussi purs que possible, plusieurs méthodes de préparation ont été examinées : soit à partir des métaux constituants, sous flux de fusion ou dans une atmosphère d'argon pur, soit par déplacement du chlorure de cérium par le magnésium.

La densité des alliages varie de façon continue du magnésium au cérium sans que l'on puisse déceler l'existence des composés définis.

L'étude du coefficient d'aimantation χ en fonction du champ, de la température et du titre des alliages a révélé plusieurs phénomènes importants.

Tout d'abord, les alliages cérium-magnésium sont purement paramagnétiques. Les propriétés ferromagnétiques constatées par certains auteurs sont dues à la précipitation, par le magnésium, du fer contenu dans le cérium.

Les alliages suivent la loi de Weiss $\chi(T - \theta) = C$ entre 78 et 300° K. Les variations, avec le titre de l'alliage, de θ et de χ à basse température, mettent particulièrement en évidence les composés définis $CeMg_9$, $CeMg_3$, CeMg ainsi que l'étroit domaine de solution solide indiqués par le diagramme d'état. Entre certaines limites de concentration, il existe une relation linéaire entre θ et C.

Il a été observé, en outre, qu'une faible quantité de magnésium ($<$ 1 o/o) a une influence considérable sur les transformations allotropiques du cérium. Le magnésium catalyse l'évolution du cérium γ en cérium β. D'autre part, il modifie, dans de fortes proportions, l'ampleur du cycle d'hystérésis caractérisant la transformation $\gamma \rightleftarrows \alpha$. Le cycle de dilatation diminue rapidement avec la teneur en magnésium ; par contre, le cycle magnétique passe par un maximum très accentué pour environ 0,2 o/o de magnésium.

INTRODUCTION

Les éléments de la famille des Terres Rares sont caractérisés par un apport d'électrons (f) dans la couche profonde N. Le lanthane, le premier élément de la série, n'a pas d'électron Nf ; le cérium en possède 1, le praséodyme 2, etc., et le lutécium 14. Ces électrons profonds sont responsables de propriétés magnétiques particulières, variables avec chacun des éléments.

C'est ainsi que les métaux et composés du groupe du cérium (lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, samarium) sont, à l'exception du lanthane [1], paramagnétiques et présentent des phénomènes particuliers (cycles, droites coudées) ; alors que, dans le groupe de l'yttrium, plusieurs éléments possèdent, à l'état métallique, un ferromagnétisme intense ; leurs sels sont fortement paramagnétiques. L'étude thermomagnétique du cérium métallique a révélé des anomalies de structure intéressantes ; en particulier, la courbe en $\frac{1}{\chi}$ et T, établie par F. Trombe en 1934 (1), comporte un cycle important indiquant une transformation à basse température.

Récemment F. Trombe et ses collaborateurs, grâce à des mesures magnétiques (2) (3), dilatométriques (4) (5) et électriques (6), ont défini le domaine de stabilité de trois états allotropiques du cérium métallique : α, β, γ.

Le cérium étant le seul métal rare pour lequel ces changements de structure aient été établis systématiquement, il m'a paru intéressant d'en étudier magnétiquement l'évolution en diluant cet élément dans un métal non magnétique, le magnésium.

D'autre part, les propriétés magnétiques des alliages cérium-magnésium semblaient en elles-mêmes dignes d'intérêt ; un léger ferromagnétisme avait en effet été constaté par Haughton et Schofield (7) sur les alliages titrant de 20 à 40 o/o de cérium.

Je me suis proposé également de déterminer les relations des propriétés magnétiques de ces alliages avec le diagramme d'état. Etabli par Vogel (8) en 1915, ce diagramme indique (fig. 1) trois composés stables à température ordinaire : $CeMg_9$, $CeMg_3$ et CeMg. Le premier correspond à un point de transition, les deux autres à des maxima correspondant respectivement aux températures de 780° et 738° C ; le diagramme est donc situé tout entier en dessous de la température de fusion du cérium. Il existe un domaine étroit de solution solide du

[1] Le lanthane métallique est faiblement paramagnétique ; son oxyde pur est diamagnétique.

composé CeMg dans $CeMg_3$. Enfin, Vogel signale une réaction en phase solide. La combinaison Ce_4Mg, formée à partir du liquide, se décomposerait à 497° C : $Ce_4Mg \rightarrow CeMg + 3Ce$. Selon Guertler (9), l'effet thermique observé correspondrait à la réaction :

$$2Ce + CeMg \rightarrow Ce_3Mg \quad \text{ou} \quad Ce + CeMg \rightarrow Ce_2Mg,$$

et on pourrait, contrairement aux observations de Vogel, mettre en évidence à température ordinaire un composé du type Ce_2Mg ou Ce_3Mg.

Les examens microscopiques n'ont pas apporté d'éclaircissement à

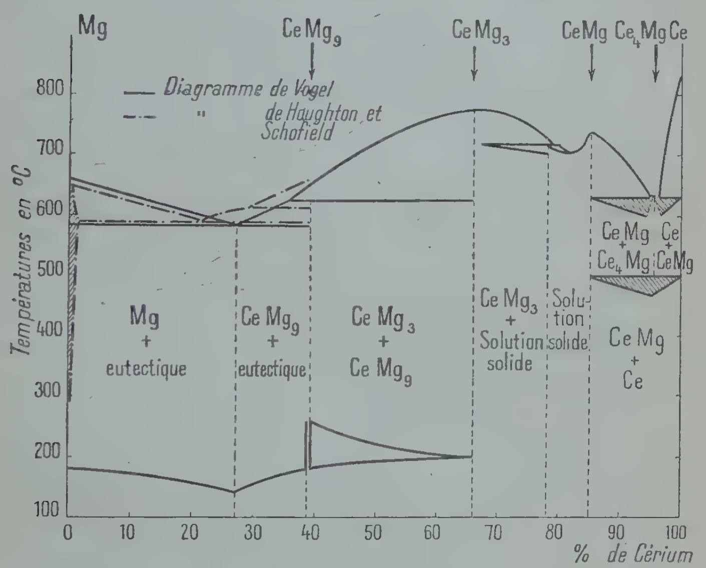


Fig. 1. — Diagramme d'équilibre des alliages cérium-magnésium.

ce sujet. Il m'a semblé aussi que les mesures magnétiques permettraient de trancher la question.

En vue de ces recherches magnétiques, j'ai tout d'abord mis au point différentes méthodes de préparation et de dosage des alliages cérium-magnésium ainsi que la détermination de leur densité. J'exposerai ensuite le principe et les résultats de la mesure des coefficients d'aimantation en fonction du champ, de la température et de la concentration ; en prenant tour à tour comme variable un de ces trois facteurs, les deux autres restant constants. Les propriétés magnétiques et dilatométriques des alliages à très faible teneur en magnésium seront décrites ensuite. Enfin, j'essaierai d'établir un bilan des indications que donnent les mesures paramagnétiques dans la détermination du diagramme d'équilibre.

CHAPITRE PREMIER

Préparation des alliages cérium-magnésium.

1° **Travaux antérieurs.** — *a*) Muthmann et Beck (10) ont préparé en 1908, par fusion directe des deux métaux sous un flux de chlorures alcalins, un alliage titrant 47 o/o de cérium et 53 o/o de magnésium. D'après les constantes physiques indiquées : point de fusion F = 623° C, densité D = 7,04, le cérium employé contient une forte proportion d'autres métaux rares ; les propriétés décrites ne peuvent donc pas être retenues comme caractéristiques des alliages de cérium.

En vue de l'étude du diagramme d'état des alliages cérium-magnésium, Vogel, en 1915, utilise un cérium dont la pureté est meilleure mais qui contient encore une proportion notable des autres éléments des terres rares (cérium à 93,5 o/o, F = 840° C) (8). Cet auteur décrit les conditions de préparation des alliages à partir de leurs constituants. Les métaux sont fondus en creuset de carbone, dans une atmosphère d'oxyde de carbone, sans qu'il y ait formation notable de carbure. Le cérium et le magnésium, du fait de leur grande différence de densité, sont difficilement miscibles à l'état liquide et ne se combinent que lentement ; aussi faut-il agiter énergiquement (au moyen d'une tige de fer peu attaquée) le mélange fondu chauffé à 900° C et effectuer une deuxième fusion pour avoir un lingot homogène. De plus, le titre en cérium des alliages obtenus est inférieur au titre prévu.

b) Certains brevets mentionnent l'obtention d'alliages de métaux des terres rares et de magnésium par des procédés indirects :

1° déplacement des chlorures de terres rares par le magnésium fondu (11),

2° action du magnésium sur un composé de cérium (12).

On voit donc la possibilité de préparer les alliages cérium-magnésium soit à partir de leurs constituants, soit par action du magnésium sur un composé de cérium sans isolement préalable du métal rare. Les deux méthodes présentent des avantages et des inconvénients ; j'ai utilisé l'une et l'autre et étudié l'influence des différents facteurs qui peuvent conduire aux meilleures conditions opératoires. Le but principal de ce travail étant la détermination des propriétés magnétiques des alliages cérium-magnésium, je me suis préoccupé d'obtenir ces alliages aussi purs que possible en employant des matières premières et un matériel spécialement purifiés.

2° **Pureté des produits employés.** — Comme on le verra plus loin, le fer, même à l'état de traces, a une influence considérable sur les propriétés magnétiques du cérium, sur celles du magnésium et des alliages cérium-magnésium. Aussi l'emploi de métaux exempts de fer s'est révélé indispensable.

Le *magnésium*, fourni par la Société Alais-Froges-Camargues, titre 99,99. La seule impureté gênante est le fer (0,001 o/o).

Le *cérium* utilisé titre 99,8. Il contient moins de 0,1 o/o des autres terres rares, 0,07 o/o de silicium et 0,0002 o/o de fer. Il est préparé selon la méthode décrite par Ch. Henry la Blanchetais (13) : double électrolyse ignée d'un chlorure céreux fondu exempt de fer. On effectue, pour purifier le chlorure céreux, une précipitation fractionnée en utilisant un courant d'air chargé en ammoniac (14) (15). Le fer précipite le premier si l'on a pris soin de l'amener à l'état ferrique (on emploie comme oxydant O_2H_2 en milieu acide) ; l'hydroxyde ferreux, en effet, est soluble dans les sels ammoniacaux.

3° **Préparation des alliages à partir de leurs constituants.** — A. Fusion sous flux. — Le fer, Vogel l'a noté dans ses essais, est insoluble dans le magnésium et par conséquent très peu attaqué par le mélange cérium-magnésium. Cependant, les alliages étant préparés en vue d'essais magnétiques où la plus petite trace de fer joue un rôle important, j'ai utilisé un matériel et des réactifs aussi purs que possible et ne comportant pas de pièces de fer. Suivant le titre de l'alliage, j'ai employé deux types de creusets différents :

1) *Pour les alliages riches en magnésium* (100 à 40 o/o de magnésium) : un creuset de carbone recouvert intérieurement de feuilles minces de molybdène, du même type que celui décrit dans un précédent travail effectué en collaboration avec F. Trombe (16). On a vu les nombreux avantages de ce procédé. Cependant, pour de trop fortes proportions de cérium (Ce > 60 o/o), il n'est pas d'un emploi commode ; l'alliage adhère alors fortement au molybdène et il en résulte toujours une perte de métal rare.

2) *Pour les alliages riches en cérium :* un creuset de silice fondue dont l'attaque par le cérium est faible (ce genre de creuset est au contraire à éliminer lorsque le titre en magnésium est élevé, car ce métal attaque très fortement la silice).

Le creuset est chauffé dans un four à résistance de nichrome ; un thermocouple permet de repérer la température. Lorsque celle-ci atteint 850° C, le flux est versé dans le creuset.

J'étudierai plus loin l'influence des flux de fusion sur la pureté des produits obtenus ; celui que j'ai employé principalement a la composition suivante :

Cl_2Ca	85 o/o
F_2Ca	15 o/o

Dans le mélange fondu, le magnésium puis le cérium sont introduits successivement. Ce dernier, beaucoup plus dense, entraîne le magnésium au fond du creuset. Les deux métaux, bien que séparés en deux couches liquides, restent cependant en contact (fig. 2, schéma I) ; l'agitation permet alors l'obtention d'un alliage. Au contraire, si le cérium est introduit le premier, le magnésium reste à la surface du bain de sels fondus (schéma II) ; malgré l'agitation, une quantité importante de magnésium ne se combine pas au cérium et, restant en surface, risque d'être oxydée.

Fig. 2. — *a*) Cérium ; *b*) magnésium ; *c*) flux.

Après l'agitation réalisée à l'aide d'une spatule de molybdène, on laisse reposer quelques minutes à température constante. Malgré ces précautions, le lingot obtenu (1 à 10 g. suivant le titre) n'est pas très homogène ; une deuxième et, pour les alliages riches en cérium, une troisième fusion sont nécessaires [1]. Comme l'a remarqué Vogel, la teneur en cérium de l'alliage final est notablement inférieure à la quantité de métal rare introduite [2]. Du fait de l'agitation, le cérium se disperse dans le flux en petits globules qui ne se rassemblent pas tous pendant la décantation. Cet inconvénient disparaît lorsque l'on refond un alliage homogène ; la perte en cérium est alors très faible.

Etude des différents flux de fusion. — La présence, après préparation, de proportions relativement importantes de cérium dans le flux m'a conduite à examiner si, inversement, l'alliage pouvait contenir de petites quantités de métaux alcalins ou alcalino-terreux. A cette occasion, j'ai analysé les alliages fondus sous différents sels.

1° Cl_2Ca. — Son point de fusion 775° C est assez élevé, mais l'introduction d'un faible pourcentage de fluorure l'abaisse considérablement. Ainsi le mélange Cl_2Ca 85 o/o + F_2Ca 15 o/o fond à 555° C.

J'ai utilisé ce flux, successivement pour la fusion du magnésium seul, puis celle d'un alliage cérium-magnésium titrant 30 o/o de cérium. Dans le lingot obtenu, le calcium est dosé par la méthode suivante.

Le métal rare est éliminé par l'ammoniaque en présence de sels ammoniacaux. La séparation calcium-magnésium est effectuée ensuite en trois stades :

(1) D'après la forme du diagramme d'équilibre, on peut prévoir que ces alliages qui ont un grand intervalle de solidification seront difficilement homogènes.

(2) Le dosage des alliages ainsi préparés est donc indispensable.

a) enrichissement de l'alliage en calcium par dépôt des sulfates en milieu alcoolique ;

b) première précipitation à l'oxalate d'ammonium ;

c) deuxième précipitation à l'oxalate d'ammonium.

Le très faible résidu obtenu correspondrait à une teneur en calcium de 0,05 o/o. Un examen spectrographique a montré que ce résidu, constitué par de la magnésie, ne contient pas de calcium [1]. *Par conséquent, il n'y a aucune réaction, aux températures de mes expériences ($<$ 1 000° C), entre le chlorure de calcium et l'alliage de métal des terres rares.*

2° **ClK (F = 770° C).** — Comme précédemment, un alliage à 30 o/o de cérium a été fondu et maintenu quelques minutes en contact avec le chlorure de potassium.

Le potassium est dosé à l'état de chlorure. Le magnésium et le cérium sont précipités par le carbonate d'ammonium en milieu alcoolique. On élimine ensuite toute trace de ces deux métaux par la 8-hydroxyquinoléine. Le potassium constitue le résidu. L'alliage en contient 0,2 o/o.

3° **ClNa (F = 801° C).** — Des essais identiques ont permis de déceler 0,1 o/o de sodium dans l'alliage cérium-magnésium.

Les essais précédents montrent que l'emploi de sels de calcium comme flux de fusion n'introduit aucune impureté dans l'alliage ; celui-ci peut être utilisé pour des mesures magnétiques. Par contre, si l'on utilise les chlorures de sodium ou de potassium, l'alliage final contient de petites quantités des métaux correspondants.

Le procédé de préparation décrit plus haut est simple et très rapide malgré l'obligation de refondre les lingots obtenus. L'inconvénient est la dispersion du métal rare dans le flux ; on n'obtient pas les titres désirés et surtout on perd des proportions importantes (10 à 20 o/o) de cérium (proportions d'autant plus grandes que la masse d'alliage est plus petite et que le titre en cérium est plus élevé). Dans mes essais, utilisant une quantité limitée de cérium spécialement purifié et opérant sur des masses de 1 g. environ, j'ai préparé par cette méthode assez peu d'alliages riches en cérium. C'est pourquoi j'ai dû mettre au point un procédé de fusion du magnésium et du cérium évitant la dispersion de métal rare.

B. Fusion dans une atmosphère d'argon pur. — La préparation des alliages cérium-magnésium ne peut être effectuée sous vide ; dans ces conditions, en effet, le magnésium se sublime dès 600° C, avant que la fusion ne soit réalisée.

(1) Ces déterminations spectrographiques ont été faites par M. Bardet, Directeur à l'Institut d'Hydrologie. Je le remercie vivement ainsi que sa collaboratrice Mlle Lagrange qui a bien voulu me guider dans les dosages de traces de métaux alcalins et alcalino-terreux.

La plupart des gaz employés industriellement forment avec le cérium des combinaisons : oxydes, nitrures, hydrures. L'azote donne un nitrure ; l'oxyde de carbone et le gaz carbonique oxydent le cérium.

$$2Ce + 3CO \rightarrow Ce_2O_3 + 3C$$
$$4Ce + 3CO_2 \rightarrow 2Ce_2O_3 + 3C$$

Les carbures d'hydrogène forment des hydrures [1]. Seul un gaz rare, exempt de toute trace d'oxygène et d'azote, fournit une atmosphère inerte. Dans mes essais, j'ai employé l'argon.

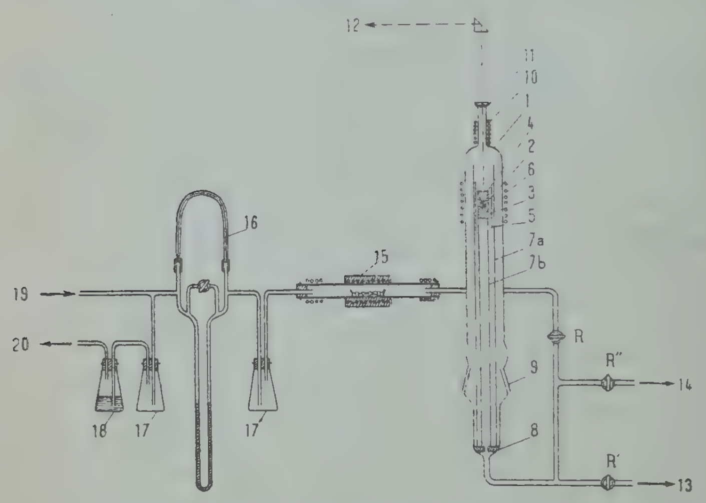


Fig. 3. — Appareil de préparation des alliages en atmosphère inerte. [1] tube de pyrex ; [2] métaux à fondre ; [3] creuset de magnésie ; [4] couvercle ; [5] feuille de molybdène ; [6] chauffage haute fréquence ; [7] tubes de silice ; [8] rondelle isolante ; [9] rodage ; [10] circuit de refroidissement ; [11] glace optiquement plane ; [12] mesure optique de la température ; [13] canalisation de vide ; [14] mesure du vide ; [15] four de purification ; [16] manomètre différentiel à huile ; [17] flacons de garde ; [18] flacon à acide sulfurique ; [19] arrivée de l'argon ; [20] sortie de l'argon.

L'appareil de préparation des alliages en atmosphère inerte est représenté figure 3 ; il se compose de trois parties :

1) un dispositif de purification de l'argon,

2) une pompe à vide primaire,

3) le tube contenant le creuset de fusion.

1) L'argon technique circule de façon continue de [19] à [20] avec une très légère surpression. L'appareil de purification et le tube de

[1] Entre 800° et 950° C, température de préparation des alliages, il n'y a pas formation de carbure.

fusion sont placés en dérivation sur ce circuit. Le débit de l'argon admis dans le dispositif de préparation est réglé grâce à un manomètre différentiel à huile [16]. Dans le four de purification [15], le gaz abandonne, sur un métal mixte des terres cériques chauffé à 600° C, les traces d'oxygène et d'azote qu'il pouvait contenir ; à la condition, toutefois, que sa vitesse de circulation soit suffisamment faible. Le robinet R règle l'admission du gaz pur dans le tube de pyrex [1].

2) L'absorption de l'air contenu primitivement dans le tube de fusion se fait grâce à une pompe rotative à palettes [13] donnant un vide primaire de l'ordre de 1/100 mm. Une jauge de Mac Leod permet de mesurer le vide [14].

3) L'appareil de préparation, disposé verticalement, est un tube de pyrex [1] de 5 cm. de diamètre et de 55 cm. de longueur, effilé à l'extrémité supérieure et fermé par une glace optiquement plane [11]. La partie inférieure communique avec les canalisations de vide et d'argon ; elle porte un rodage permettant de retirer facilement le tube et son contenu.

Le chauffage est réalisé par induction haute fréquence [6] sur un cylindre de molybdène [5].

A l'intérieur du tube, le creuset contenant l'alliage est supporté par un tube de quartz [7*b*]. Un deuxième tube de quartz [7*a*] plus large et concentrique est placé comme isolant entre le cylindre chauffant et la paroi de pyrex ; celle-ci, refroidie par un courant d'eau ([6] et [10]), ne subit pas d'échauffement notable.

Fig. 4. — Creuset de fusion. [1] creuset (hauteur : 30 mm. ; diamètre : 20 mm. ; épaisseur du fond : 12 mm.) ; [2] couvercle ; [3] feuille de molybdène ; [4] tube de silice protecteur ; [5] support de silice ; [6] tube de pyrex ; [7] enroulement inducteur.

Le creuset est muni d'un couvercle percé d'un petit trou circulaire (¹). Il est en magnésie fondue. Plusieurs de ces creusets ont été préparés spécialement pour cet usage, à partir de magnésie pulvérulente, par agglomération dans un moule de carbone et cuisson au four Tammann à 2 500° C. L'intérieur est conique (fig. 4), ce qui permet de sortir plus facilement l'alliage obtenu. Cependant, au cours de la fusion, ce dernier noircit la magnésie et la pénètre assez loin en profondeur. Cet inconvénient disparaît

(¹) L'alliage se trouve ainsi placé dans un corps noir dont on peut mesurer optiquement la température.

lorsque le fond et les parois du creuset sont recouverts de magnésie pulvérulente qui, au contraire de la magnésie fondue, n'est pas pénétrée par l'alliage liquide. La préparation n'est alors accompagnée d'aucune perte en métal et la magnésie sert de décapant ; après refroidissement, l'alliage se présente sous la forme d'un globule compact recouvert d'une lame mince d'oxyde de couleur irisée.

Marche d'une opération. — L'appareil de fusion et le creuset sont préalablement chauffés sous vide, avant l'introduction du magnésium et du cérium, pour éliminer la vapeur d'eau et les gaz adsorbés. Après refroidissement, le cérium et le magnésium [2] sont introduits dans le creuset [3] (le magnésium, plus léger, est placé à la partie inférieure). Afin d'éliminer toute trace d'air, on fait d'abord le vide dans l'appareil ; puis celui-ci est mis en communication avec l'arrivée d'argon pur qui entre à une vitesse très lente ; lorsque la pression d'argon dans le tube est égale à la pression atmosphérique, on ferme le robinet R. Ces deux opérations, vide et arrivée d'argon sont répétées une seconde fois. Après la deuxième admission d'argon, R est laissé ouvert et l'on commence le chauffage. Le chauffage par induction haute fréquence est très rapide. La température maximum atteinte, 900° C environ, est mesurée à l'aide d'un pyromètre à disparition de filament ; elle est maintenue quelques minutes. Au cours du refroidissement, le gaz contenu dans le tube diminue de volume, il faut alors surveiller attentivement la vitesse du courant d'argon et l'augmenter s'il en est besoin, afin d'éviter toute rentrée d'air.

TABLEAU I

Matières premières { Cérium . . 0,5505 g. ; Magnésium . 0,1103 g. } 0,6608 g. d'alliage

Puissance admise sur le circuit H. F. en watts	Température du creuset (corps noir) en °C	Temps en minutes
900		0
1 200		5
1 400		9
1 550		11
1 750		14
1 900		16
2 050	800	18
2 200		21
2 300	880	22
»	910	24
arrêt		26

Produit obtenu : 0,6533 g. d'alliage
Perte en magnésium : 1 o/o

Cette méthode permet d'opérer sur des quantités très petites, sans que la dispersion du cérium soit à craindre. Je l'ai utilisée surtout pour la préparation d'alliages riches en cérium (100 à 60 o/o de cérium); la masse d'alliage obtenu étant de l'ordre de 1 g. On trouvera au tableau I les caractéristiques de préparation d'un alliage titrant 85 o/o de cérium ; les dimensions du creuset employé sont indiquées figure 4.

Le produit obtenu est très pur et homogène. Cependant, il y a toujours une légère perte de magnésium, ce métal ayant, à 900° C, une tension de vapeur déjà appréciable (100 mm. de mercure). Il faut donc en mettre un léger excès pour avoir le titre désiré.

Ce procédé présente l'inconvénient d'être lent ; la série des opérations décrites demande 3 heures. C'est pourtant la seule méthode que l'on puisse employer pour la préparation, sans perte de métal rare, de petites quantités d'alliages.

4° **Préparation des alliages par déplacement puis distillation.** — A. Déplacement des métaux rares de leurs chlorures par le magnésium. — Neumann et Richter (17) ont déterminé, à différentes températures, les tensions de décomposition des électrolytes fondus. Les chlorures de terres rares possèdent un coefficient de température supérieur à celui du chlorure de magnésium (18). Une élévation de température, augmentant l'écart entre les courbes, favorise donc le déplacement des métaux rares de leurs chlorures par le magnésium dans les limites où le système reste condensé. En particulier, dans le cas du cérium, ce déplacement devient possible au-dessus de 600° C.

L'étude systématique de la réaction :

$$2Cl_3M + 3Mg \rightleftarrows 3Cl_2Mg + 2M$$

a été entreprise par F. Trombe et moi-même (16) (19) en vue de l'obtention de cérium et de néodyme, métaux du groupe cérique et de gadolinium, métal du groupe yttrique. Une fois la méthode mise au point, je l'ai appliquée à la préparation des alliages cérium-magnésium.

Les alliages obtenus titrent, dans les meilleures conditions de rendement, 10 o/o de métal rare environ ; le déplacement étant limité par la réaction inverse.

Les différents facteurs influençant le rendement en métal rare ont été étudiés précédemment (16). Je n'y reviendrai pas ici.

Les alliages cérium-magnésium titrant 10 o/o de cérium sont obtenus avec un rendement maximum de 42 o/o. Les conditions opératoires sont alors les suivantes :

Masse de magnésium : 50 g.,

Masse de sels fondus : 50 g. d'un mélange de $CeCl_3$, KCl et NACl [1] contenant 17,5 g. de chlorure de cérium,

Température de fusion : 800° C,

Agitation,

Temps de contact : 1/4 d'heure.

L'alliage ainsi réalisé est homogène.

Pour préparer des alliages titrant de 0 à 10 o/o, il suffit de réduire la quantité de chlorure de cérium contenue dans le sel fondu, proportionnellement à la concentration de l'alliage. Ainsi, pour avoir un alliage à 4 o/o, il n'est besoin d'introduire dans le mélange de chlorures alcalins que $17,5 \times \frac{4}{10} = 7$ g. de chlorure de cérium.

B. Distillation des alliages dans une atmosphère d'argon pur. — L'élimination progressive du magnésium qui permet de préparer des alliages plus riches en cérium peut être effectuée sous haut vide ou dans une atmosphère inerte. La première méthode a été décrite à propos de la préparation, à l'état pur, du cérium, du néodyme et du gadolinium (16). Dans ce cas, le départ du magnésium se fait très facilement, dès 600° C, à partir d'une phase solide dont le rapport $\frac{\text{surface}}{\text{volume}}$ est assez important ; pour que cette élimination soit progressive, il faut maintenir la température au-dessous du point de fusion de l'alliage ; aussi en fin d'opération le résidu obtenu est disséminé au fond du creuset et sa récupération nécessite une nouvelle fusion. L'emploi d'une atmosphère d'argon, comme il a été indiqué pour la préparation du praséodyme et de l'yttrium (20), demande une température plus élevée (900° à 1 200° C) pour provoquer le départ du magnésium. De ce fait, l'alliage est à l'état liquide depuis le début de la sublimation et, quel que soit son titre, se rassemble en un seul globule compact. C'est pourquoi j'ai préféré me servir de ce dernier procédé pour réaliser des alliages titrant plus de 10 o/o de cérium.

Le dispositif et le processus de distillation ont été décrits dans un travail précédent (16). L'atmosphère inerte est réalisée comme au paragraphe 3.

Lorsque la pression d'argon dans l'appareil est égale à la pression atmosphérique, on élève lentement et progressivement la température pour éviter toute projection de cérium. Dès 900° C, le magnésium commence à se sublimer ; il faut cependant atteindre 1 150° C pour

(1) L'emploi des chlorures alcalins n'a pas ici d'inconvénient ; il permet de diminuer la densité du bain de sels fondus et, s'il s'introduit dans l'alliage de petites quantités de potassium et de sodium, elles sont éliminées au cours de l'enrichissement des alliages par distillation du magnésium.

obtenir une concentration suffisante du métal rare. Le temps de chauffage à 1 150° C est à peu près proportionnel à la masse de magnésium condensé. A cette température et dans les conditions décrites, il faut 1/2 heure pour éliminer 1 g. de magnésium. En réglant le temps de chauffage, on peut donc préparer toute la gamme des concentrations jusqu'au cérium pur. Si l'on désire enlever toute trace de magnésium, le métal rare doit subir ensuite un traitement thermique sous haut vide.

L'ensemble de ces deux opérations, déplacement et distillation, réalise donc la préparation des alliages cérium-magnésium pour toute leur concentration. Procédant par enrichissements successifs d'un même lingot il permet d'étudier toute la gamme des alliages en utilisant une quantité relativement petite de métal rare. De plus, les échantillons obtenus sont parfaitement homogènes. L'inconvénient de ce procédé est de concentrer dans l'alliage les impuretés non volatiles (le fer en particulier) des matières premières. C'est pourquoi je n'ai pu l'employer pour la préparation d'alliages riches en cérium destinés à des mesures magnétiques.

Pour obtenir des alliages purs, exempts de fer, il faut, au préalable, purifier les chlorures de terres rares et surtout utiliser un magnésium d'un haut degré de pureté (si possible du magnésium sublimé).

En résumé, il existe plusieurs procédés de préparation des alliages cérium-magnésium. Suivant la quantité de matières mise en jeu et la pureté exigée pour l'alliage, on peut employer les unes ou les autres. Si l'on possède assez de cérium, il est commode d'utiliser la méthode directe avec flux de fusion. Au contraire, si l'on ne dispose que de très peu de cérium, la méthode par déplacement et distillation est préférable. Enfin, les alliages exempts de fer s'obtiennent à partir d'un cérium très pur par union directe avec le magnésium dans une atmosphère inerte.

CHAPITRE II

Dosages.

1° **Dosage du magnésium.** — a) *Méthode au pyrophosphate.* — Dans les alliages de titre moyen, le magnésium est dosé à l'état de pyrophosphate selon le procédé classique.

Après dissolution de l'alliage dans l'acide chlorhydrique [1], le cérium est séparé, sous forme d'hydroxyde $Ce(OH)_3$, par l'ammoniaque

[1] L'acide nitrique, qui permet tout aussi bien la dissolution des alliages, donne un nitrate d'ammonium déliquescent qu'il est très difficile d'éliminer par calcination.

en présence de sels ammoniacaux. Dans ces conditions, si l'on opère à froid, le magnésium reste en solution [1]. Du filtrat, évaporé à sec, les sels ammoniacaux sont chassés par calcination. Cette opération est d'une nécessité absolue lorsque la teneur de l'alliage en magnésium est faible, car la présence d'une grande quantité de chlorure d'ammonium change la solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien. Le résidu de la calcination, constitué par la magnésie, est repris par l'acide chlorhydrique et précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Par chauffage à 1 000° C, celui-ci se transforme en pyrophosphate :

$$_2PO_4MgNH_4\,{}_6H_2O \rightarrow P_2O_7Mg_2 + {}_7H_2O + {}_2NH_3.$$

Des essais témoins, réalisés sur des masses connues d'un mélange de cérium et de magnésium, montrent que l'on retrouve à 1/1 000 près les quantités introduites.

Lorsque la teneur en magnésium est inférieure à 10 o/o, l'hydroxyde de cérium peut entraîner un peu de magnésie ; il convient alors de le redissoudre et d'effectuer une deuxième séparation.

b) *Méthode à la 8-hydroxyquinoléine.* — Si l'on veut déterminer avec précision des titres en magnésium inférieurs à 1 o/o, la méthode précédente n'est plus assez sensible ; surtout si les masses d'alliages mises en jeu sont faibles ($<$ 0,1 g.). L'emploi de la 8-hydroxyquinoléine est alors préférable. L'élimination du cérium (3 précipitations sont nécessaires) et la calcination des sels ammoniacaux sont faites comme précédemment. L'entraînement du magnésium a lieu à chaud, en présence d'un excès d'ammoniaque et de sels ammoniacaux, par addition d'une solution alcoolique à 5 o/o de 8-hydroxyquinoléine, comme l'ont indiqué Hopkins et Williams (21). Le précipité jaune formé a la composition $Mg(C_9H_6ON)_2.{}_4H_2O$; après essorage sur creuset Berlin taré, puis séchage à l'étuve 100°-105°, ce produit perd 2 molécules d'eau. On pèse finalement : $Mg(C_9H_5ON)_2.{}_2H_2O$ [2].

Sa masse est 14 fois plus grande que celle du magnésium, ce qui permet, en employant une balance au 1/100 mg., de doser, dans 0,1 g. d'alliage, 0,1 o/o de magnésium avec la précision de 2 o/o environ, soit 1/10 000 de magnésium. Comme on le verra plus loin, cette précision est nécessaire si l'on veut suivre l'évolution des propriétés physiques du cérium par addition de 0 à 1 o/o de magnésium.

[1] Les hydroxydes de terres rares forment des solutions colloïdales très lentes à floculer ; il convient par conséquent de laisser reposer 24 heures le précipité avant d'effectuer la filtration.

[2] Des essais spectrographiques effectués par Mlle Boulanger ont montré que ce précipité est exempt de cérium ; inversement l'oxyde de cérium ne contient pas de magnésium.

2° **Dosage du cérium.** — L'hydroxyde de cérium, séparé de la magnésie, donne après calcination le bioxyde CeO_2. C'est sous cette forme qu'est dosé le cérium.

3° **Dosage des impuretés.** — a) *Silicium.* — Les petites quantités de silicium introduites dans le cérium au cours de l'électrolyse ignée sont dosées à l'état de silice SiO_2.

b) *Fer.* — L'emploi du sulfocyanure de potassium permet la détermination qualitative et quantitative de cet élément par colorimétrie. On arrive ainsi à déceler 1/1 000 000 de fer dans 0,1 g. d'alliage.

CHAPITRE III

Densité des alliages.

Seuls les composés définis ont fait jusqu'ici l'objet d'une étude. Citons les mesures de Biltz et Pieper (22) sur $CeMg_3$ ($d = 3,32$) et CeMg ($d = 4,60$); les calculs de densité effectués, à partir des diagrammes de rayons X, par Rossi et Iandelli (23) sur $CeMg_3$ ($d = 3,43$), par Nowotny (24) sur CeMg ($d = 4,57$). $CeMg_3$ a une structure cubique; chaque cube élémentaire de côté $a = 7,37$ Å contient 4 molécules. Pour CeMg, la maille élémentaire est un cube centré ($a = 3,89$ Å); le réseau, celui du chlorure de cérium; la distance interatomique Mg → Ce, 3,37 Å; ce qui indique une forte contraction (3,38 contre 3,65 Å).

Laves (25) donne la constante réticulaire ($a = 8,71 \pm 0,01$ Å) d'un alliage dont la formule correspondrait à $CeMg_2$; mais un tel composé n'a pas été mis en évidence au cours de l'analyse thermique.

J'ai déterminé, pour de nombreuses concentrations, la densité des alliages cérium-magnésium par la méthode de la balance hydrostatique avec le dispositif de F. Trombe (18).

Cette étude nécessite l'emploi d'un liquide suffisamment dense, mouillant les alliages, mais inactif vis-à-vis d'eux au point de vue chimique. Le tétrachlorure de carbone remplit ces conditions. Sa densité, voisine de 1,6 à température ordinaire, varie avec la température; aussi sa détermination doit-elle précéder celle de la densité de l'alliage. On utilise, à cet effet, comme corps de référence de densité connue, une petite ampoule scellée contenant du mercure. Les résultats de ces mesures sont reportés au tableau II. La courbe représentant la variation de la densité des alliages en fonction du titre en cérium est continue [1] et située tout entière au-dessous de la droite

[1] Elle passe, aux concentrations des composés $CeMg_3$ et CeMg, par les valeurs de Biltz et Pieper et de Nowotny.

qui symbolise le mélange idéal Ce + Mg (fig. 5). Elle est tout à fait semblable à la représentation que l'on obtient pour les alliages binaires constitués par un métal lourd et un métal léger ; par exemple, celle des alliages magnésium-cadmium déterminée par L. Guillet (26). Les diagrammes d'état de ces deux sortes d'alliages sont très différents. Il semble donc que la variation de la densité n'ait pas de rapport avec le diagramme d'état ; en particulier, elle ne donne aucune indication sur l'existence des combinaisons définies du cérium et du magnésium.

Tableau II

Titre		Densité		Titre		Densité	
o/o Ce	o/o Mg	Alliage trempé	Alliage recuit	o/o Ce	o/o Mg	Alliage trempé	Alliage recuit
100	0	Ceγ 6,78	Ceβ 6,74	69,5	30,5	3,56	
99,5	0,5	6,69		68,4	31,6	3,47	
99,0	1,0	6,62		66,8	33,2	3,38	
98,2	1,8	6,41		65,8	$CeMg_3$	3,32	
96,5	3,5	6,15				(Biltz et Pieper)	
95,0	5,0	5,80		57,5	42,6	2,94	
93,0	7,0	5,59		42,9	67,1	2,55	
90,8	9,2	5,38		39,0	$CeMg_9$		
85,0	CeMg	4,57		33,3	66,7	2,31	
		(Nowotny)		22,5	77,5	2,08	
83,5	16,5	4,50		18,5	81,5	1,98	
80,5	19,5	$4{,}26_4$	4,33	10,0	90,0	1,85	
79,3	20,7	$4{,}17_7$	4,22	0,8	99,2	1,74	
77,0	23,0	4,02	4,07	0	100	1,74	
74,0	26,0	3,82					

Cependant, on peut faire, au sujet de l'évolution de ces densités en fonction du titre, quelques remarques intéressantes :

1° Dans le domaine de concentration où Vogel (8) a mis en évidence une solution solide du composé CeMg dans $CeMg_3$, le recuit au-dessus de 700° K provoque une augmentation sensible de la densité (2 o/o environ). En tout autre point du diagramme, celle-ci n'est pas modifiée par traitement thermique. Ce phénomène est dû à une transformation subie par les solutions solides au voisinage de 700° K, comme le montre l'étude magnétique en fonction de la température (voir chap. V).

2° On peut utiliser la diminution rapide de la densité du cérium par addition de faibles quantités de magnésium pour le dosage de ce dernier élément. Ce procédé est particulièrement utile pour la détermination de la pureté des métaux rares préparés par traitement thermique de leurs alliages avec le magnésium.

3° Jusqu'à 20 o/o de cérium, les alliages cérium-magnésium ont une densité inférieure à 2 ; ils se classent donc parmi les alliages ultra-légers (d'après la définition de A. Portevin (27)). D'autre part, le cérium confère au magnésium des propriétés mécaniques intéressantes : augmentation de la ductilité et de la résistance, selon les résultats de J. C. Mc Donald (28). On voit donc que l'on pourrait utiliser le

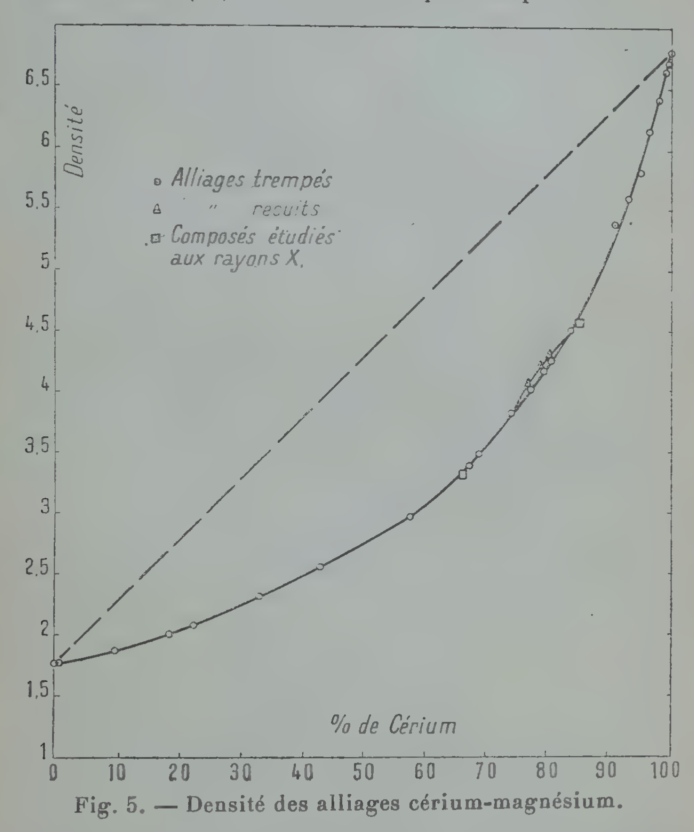


Fig. 5. — Densité des alliages cérium-magnésium.

cérium, au même titre que d'autres métaux lourds comme le zinc, le cadmium, etc., dans les alliages légers à base de magnésium. *A priori*, l'état le plus favorable à l'amélioration des propriétés mécaniques est la solution solide voisine du métal pur. Ce n'est pas le cas des alliages cérium-magnésium qui, entre 0 et 39 o/o de cérium, sont constitués par le mélange de deux phases insolubles : $Mg + CeMg_9$ plutôt nuisible au point de vue allongement et résilience. Cependant, on peut espérer une augmentation de la résistance au frottement pour laquelle intervient le rôle des combinaisons ; celles-ci s'opposant à l'usure en formant des points de dureté élevée.

CHAPITRE IV

Etude magnétique des alliages cérium-magnésium.

1° **Méthode et appareil employés.** — Les mesures des coefficients d'aimantation χ des alliages ont été faites selon la méthode de Faraday (attraction ou répulsion dans un champ non uniforme) avec l'appareil à translation de Foex et Forrer (29). Rappelons brièvement la formule qui permet de calculer χ.

Placée dans un champ non uniforme, une substance paramagnétique, de masse m et de coefficient d'aimantation χ, subit, dans le sens xx' du gradient du champ H, la force :

$$F = m\chi H \frac{\delta H}{\delta x} .$$

Cette force est compensée par l'action d'une bobine (traversée par le courant I) sur un aimant permanent. I est donc proportionnel à F. On mesure non pas I, mais la différence de potentiel E aux bornes d'une résistance fixe parcourue par le courant I.

Pour obtenir χ, il suffit d'étalonner l'appareil avec une masse m' d'une substance de coefficient χ' connu, placée au même point de l'espace dans le champ H. On a alors :

$$F' = m'\chi' H \frac{\delta H}{\delta x}$$

et :

$$\frac{F}{F'} = \frac{E}{E'} = \frac{m\chi}{m'\chi'}$$

d'où :

$$\boxed{\chi = \frac{E}{m} \cdot \frac{m'\chi'}{E'}}$$

E et E' sont mesurées au potentiomètre sensible au 1/1 000 000 de volt (10^{-6} volt).

La valeur du coefficient χ est ainsi déterminée avec une précision de 1/500 environ.

2° **Etude et rappel des propriétés magnétiques des matières premières. Influence de traces de fer.** — A. Cérium. — Les propriétés magnétiques du cérium ont fait l'objet de nombreux mémoires. F. Trombe (1), en 1934, dans une étude thermomagnétique d'un cérium titrant 99,9 et contenant 0,01 o/o de fer, met en évidence, entre 110° et 173° K, l'existence d'un cycle magnétique ; d'autre part,

le coefficient d'aimantation χ du cérium, constant à température ordinaire, varie en fonction du champ à basse température (173° K). Klemm et Bommer (30), en 1937, signalent également le cycle magnétique mais ne constatent pas de sensibilité au champ. Wereschtschagin, Schunikof et Lazarew (31) en 1936, Starr et Kaufmann (32) en 1940, ne retrouvent pas le cycle ; par contre, ils signalent des phénomènes de saturation à basse température ; ces derniers auteurs calculent même le moment à saturation d'un terme ferromagnétique qui, à basse température, serait superposé au terme paramagnétique. Mais leurs essais sont réalisés sur un cérium contenant 0,5 o/o de fer.

Ces différentes données, en apparence contradictoires, ont été expliquées par les recherches de F. Trombe et de ses collaborateurs. Les résultats obtenus font ressortir les faits suivants :

1) l'existence de trois états allotropiques du cérium ;

2) l'influence de traces de fer sur les propriétés paramagnétiques de ce métal rare.

1) Des essais magnétiques de F. Trombe (2), dilatométriques de F. Trombe et M. Foëx (4) (5), électriques de M. Foëx (6), il résulte que le cérium pur ($Fe < 10^{-4}$) possède trois états allotropiques α, β, γ. Le refroidissement rapide du métal donne l'état γ, stable à température ordinaire ; à partir de cette variété, on peut réaliser la transformation $\gamma \rightleftarrows \alpha$ qui s'effectue avec une hystérèse située entre 110 et 173° K, quelle que soit la propriété physique étudiée. L'état β, obtenu par refroidissement très lent, ne donne pas cette transformation.

Avant d'étudier les propriétés magnétiques du cérium, il est donc nécessaire, par un traitement thermique approprié, de définir son état allotropique. Il semble que les auteurs qui n'ont pas observé le cycle magnétique de basse température aient étudié un cérium à l'état β.

2) L'étude thermomagnétique du coefficient d'aimantation d'un cérium, à teneur en fer extrêmement faible (0,0005 o/o), faite au laboratoire des Hautes Températures et des Terres Rares par Ch. Henry la Blanchetais (3), a permis d'établir que les phénomènes de saturation observés par les auteurs précédents ne sont pas imputables au cérium qui est purement paramagnétique quelle que soit la température. En dehors du cycle, les courbes $\frac{1}{\chi} = f(T)$ sont des droites parallèles pour les états β et γ ; elles permettent le calcul des points de Curie paramagnétiques et du moment. En particulier, le moment du cérium est 12,6 magnétons de Weiss (états β et γ).

Grâce aux conclusions apportées par ces essais, j'ai pu entreprendre l'étude des alliages cérium-magnésium riches en cérium et me rendre compte du rôle joué par le magnésium dans la modification du cycle magnétique ($\gamma\alpha$).

B. Magnésium. — 1. *Etude magnétique à température ordinaire.* — Le magnésium possède, à l'état pur, un coefficient d'aimantation χ très faible. Mais dès qu'il contient une trace de fer [1], son coefficient χ augmente ainsi que sa sensibilité au champ.

En 1910, Honda (33) a obtenu avec un métal contenant 0,0235 o/o de fer $\chi = 1,8.10^{-6}$, à température ordinaire, dans un champ de 13 000 gauss ; et par extrapolation jusqu'à saturation $\chi_\infty = 0,55.10^{-6}$. La valeur de χ observée est la somme d'un terme paramagnétique χ_∞ et d'un terme ferromagnétique variable avec le champ :

$$\chi = \chi_\infty + \frac{\sigma}{H} = f(H).$$

Soit g la teneur en fer par gramme de métal ; σ_∞ le moment à saturation du fer ($\sigma_\infty = 217$ c. g. s.). L'auteur utilisant des champs supérieurs à 7 000 gauss, les impuretés ferromagnétiques sont saturées ; le rapport $\frac{\sigma}{g.\sigma_\infty}$ représente donc la teneur en fer libre. Honda détermine σ par la formule précédente ; χ, χ_∞ et H étant fournis par l'expérience ; il trouve $\frac{\sigma}{g.\sigma_\infty} = 0,32$. Ce qui semble indiquer que, dans le magnésium, tout le fer n'est pas à l'état libre.

Une détermination du coefficient d'aimantation d'un magnésium bidistillé fibreux spectroscopiquement pur, due à Michel (34) donne une valeur de χ comprise entre 1,1 et $1,04.10^{-6}$ dans un champ très faible de quelques gauss (méthode de Curie-Chèneveau).

Mon but étant l'étude magnétique des alliages cérium-magnésium, j'ai cherché à déterminer, à température ordinaire, par les deux procédés suivants, une valeur du coefficient χ du magnésium qui puisse me servir de base :

a) pour une teneur en fer donnée, par extrapolation au champ infini ;

b) pour un champ constant, par extrapolation de la courbe $\chi = f$ (o/o de fer).

A cet effet, j'ai préparé des échantillons de magnésium contenant de 0,001 à 0,1 o/o de fer, par fusion du métal sous un flux de chlorures alcalins dans un creuset de fer. Ce dernier métal est pratiquement insoluble dans le magnésium, aussi, quel que soit le temps de contact, les quantités introduites atteignent out au plus 0,1 o/o. Elles sont dosées colorimétriquement par le sulfocyanure de potassium.

a) Un magnésium à 0,002 o/o de fer a été étudié dans différents champs à 15° C. L'extrapolation au champ infini donne $\chi_\infty = 0,54.10^{-6}$.

b) Dans un champ constant (H = 6 350 gauss) le coefficient d'aiman-

[1] Le fer est insoluble dans le magnésium.

tation du magnésium varie linéairement avec la teneur en fer (fig. 6). Pour un titre nul, $\chi = 0{,}6 . 10^{-6}$, chiffre très voisin du précédent et de celui de Honda.

2. *Etude magnétique en fonction de la température (ae 78 à 300° K).* — L'allure de la variation de $\frac{1}{\chi}$ avec la température dépend également de la teneur en fer ; elle est linéaire et très faible au delà d'une certaine concentration en fer (0,01 o/o environ). Honda, opé-

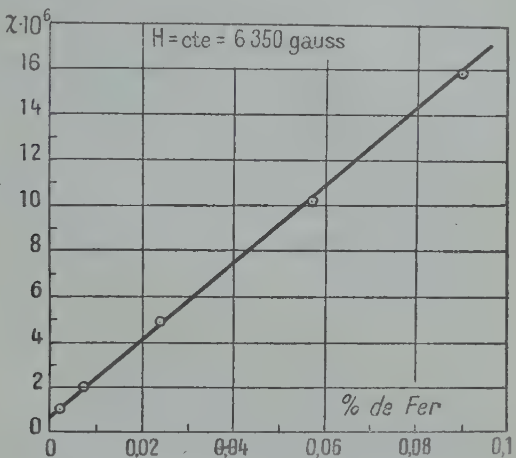


Fig. 6. — Influence de la teneur en fer sur le coefficient d'aimantation du magnésium.

rant sur un magnésium titrant 0,023 o/o de fer observe, entre 78° et 300° K, une variation régulière. Le magnésium servant à la préparation des alliages contient 0,001 o/o de fer. Son étude thermomagnétique, reproduite figure 7, met en évidence un minimum de $\frac{1}{\chi}$ vers 240° K. On verra au chapitre suivant qu'on observe encore ce décrochement sur des alliages titrant 10 o/o de cérium.

En définitive, ces essais soulignent toute l'importance d'une élimination aussi complète que possible du fer dans les métaux cérium et magnésium avant d'entreprendre, sur leurs alliages, des mesures magnétiques qui aient une signification.

3. *Coefficient d'aimantation des alliages cérium-magnésium à température constante.* — A) *A champ constant ($H = 6\,350$ gauss).* — Les coefficients d'aimantation χ des alliages ont été déterminés en fonction du titre, à deux températures : 78 et 288° K. Les valeurs trouvées sont reproduites au tableau III. La figure 8 montre les variations de χ avec la teneur en cérium.

A 288° K, χ décroît régulièrement du cérium au magnésium ; à 78° K, on observe, pour la concentration du composé CeMg, un maximum de χ de valeur supérieure à celle du χ du cérium. Les deux courbes

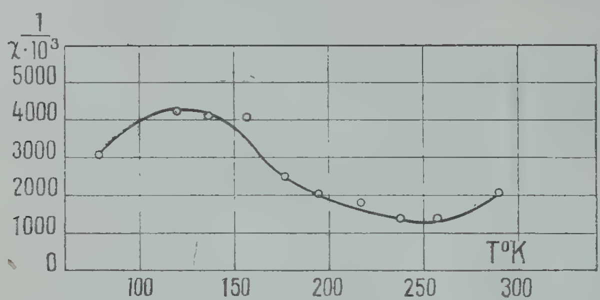


Fig. 7. — Etude thermomagnétique du magnésium pur (0,001 o/o de fer.

et surtout celle à 78° K mettent en évidence les accidents du diagramme établi par Vogel :

1° les composés définis $CeMg_9$, $CeMg_3$ et CeMg sont indiqués par un changement de direction ou un maximum ;

Tableau III

Titre de l'alliage (o/o de cérium)	χ.10⁶ à 288° K		Titre de l'alliage (o/o de cérium)	χ.10⁶ à 78° K	
	Alliage trempé	Alliage recuit au-dessus de 700° K		Alliage trempé	Alliage recuit au-dessus de 700° K
0	0,55	—	0	0,28	—
0,8	0,75	—	0,8	0,78	—
10	2,40	—	10	6,08	—
18,5	4,00	—	33	22,8	—
22,5	4,80	—	42,9	27,03	—
33	6,95	—	57,5	29,42	—
42,9	8,47	—	66,9	32,9	—
57,5	10,53	—	69,5	34,5	—
66,9	12,13	—	72,0	37,5	—
69,5	12,37	—	77,0	47,62	43,67
72,0	12,92	—	79,2	48,31	44,25
77,0	14,51	14,08	80,5	50,25	46,95
79,2	14,53	13,87	83,5	53,19	53,19
80,5	14,69	14,33	91,1	47,62	—
83,5	15,24	15,24	95	43,9	—
91,1	15,72	—	99	40,52	—
95	16,08	—	99,5	α 24,03	
96,3	16,21	—	100	α 38,0	
98,2	16,30	—			
99,5	γ 16,68				
100	γ 17,1				

2° le domaine de solution solide est caractérisé par une diminution de χ (5 o/o à 288° K, 9 o/o à 78° K) après recuit des alliages au-dessus de 700° K. Ce changement de propriétés, observé aussi sur la densité, est dû à une transformation en phase solide caractéristique de cette région du diagramme et qui se produit vers 700° K (elle sera étudiée au chapitre V);

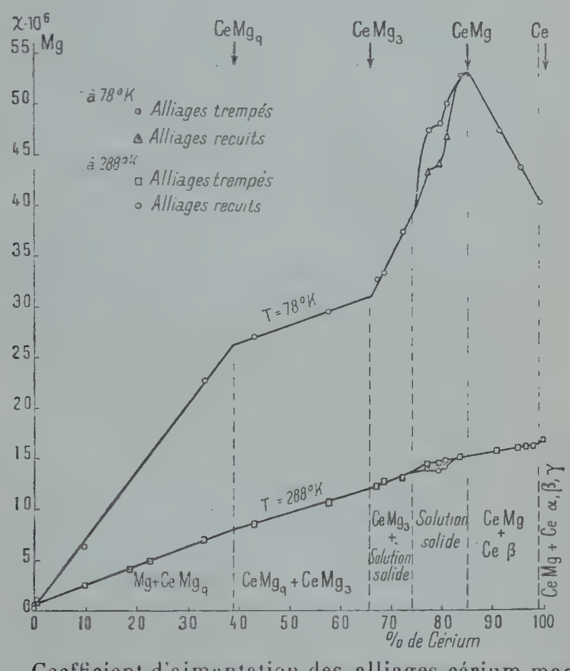


Fig. 8. — Coefficient d'aimantation des alliages cérium-magnésium.

3° entre deux composés insolubles l'un dans l'autre, la variation de χ est linéaire (les mélanges eutectiques ne sont pas mis en évidence). Par contre, elle est incurvée dans la zone de solution solide ;

4° entre 85 et 99 o/o de cérium, la représentation de χ en fonction de la concentration est linéaire. Il n'existe donc pas de composé de formule Ce_4Mg, Ce_3Mg ou Ce_2Mg stable à température ordinaire. Ce résultat, en accord avec le diagramme de Vogel, élimine l'hypothèse de Guertler signalée au début de ce travail.

B) *En fonction du champ, de 2 200 à 8 800 gauss.* — Selon Haughton et Schofield (7), les alliages cérium-magnésium riches en magnésium (20 à 40 o/o de cérium) sont faiblement attirés par un aimant permanent. Ce léger ferromagnétisme ne semble pas, d'après ces auteurs, imputable à la présence de 1,25 o/o de fer dans le cérium initial, celui-ci n'étant pas attirable à l'aimant.

Cette propriété paraissant très intéressante, j'ai mesuré le coefficient χ des alliages riches en magnésium dans différents champs.

Les résultats ont fait l'objet d'une publication antérieure (35) ; je ne rappellerai donc ici que les principaux faits.

1° Les alliages préparés à partir de métaux purs sont purement paramagnétiques. Leur coefficient χ (même pour des titres en magnésium élevés) reste constant quand le champ magnétique croît (tableau IV). Le ferromagnétisme observé n'est donc pas caractéristique des alliages. Il est certainement dû à l'insolubilisation par le magnésium du fer contenu dans le cérium.

2° Le mélange d'un cérium contenant 1,27 o/o de fer avec un magnésium pur donne en effet des alliages attirables à l'aimant. χ a une valeur élevée qui diminue quand le champ magnétique croît (tableau IV).

Tableau IV

Titre de l'alliage o/o de cérium	o/o de fer	Coefficient d'aimantation $\chi.10^6$ à 15° C				
		2 200 gauss	4 350 gauss	6 350 gauss	7 750 gauss	8 800 gauss
33	0,003	6,90	6,90	6,90	6,90	6,90
»	0,4	49	36	30	27	26
10	0,002	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40
»	0,02	3,43	2,77	2,58	2,55	2,55

3° Comme pour le magnésium, la fusion d'un cérium-magnésium pur avec un grand excès de fer ne permet pas d'introduire plus de 0,4 o/o de fer dans les alliages (1). Ceux-ci possèdent un léger ferromagnétisme.

En conclusion, les alliages cérium-magnésium sont paramagnétiques. Le ferromagnétisme observé par Haughton et Schofield est dû intégralement à la précipitation, par le magnésium, du fer présent dans le cérium. On a vu au paragraphe précédent que la sensibilité au champ du cérium contenant de petites quantités de fer (10^{-4}) ne se produisait qu'à basse température ; c'est pourquoi elle n'a pu être observée par Haughton et Schofield.

Il résulte de cette étude sur l'insolubilité du fer dans les alliages cérium-magnésium, l'emploi possible d'un matériel de fer pour l'élaboration pratique de ces alliages.

(1) Le fer ainsi précipité dans les alliages cérium-magnésium est éliminé progressivement par décantation au cours de fusions successives sous un flux de chlorures alcalins.

CHAPITRE V

Etude magnétique en fonction de la température.

L'étude thermomagnétique du cérium à 10^{-6} de fer, effectuée par Ch. Henry la Blanchetais (3), a montré que cet élément rare, en dehors des zones de transformations $\gamma \rightarrow \alpha$ et $\alpha \rightarrow \gamma$, suit la loi de Weiss :

$$\chi(T - \theta) = C.$$

χ est le coefficient d'aimantation ou susceptibilité spécifique,
θ le point de Curie paramagnétique,
C la constante de Curie.

La formule de Langevin permet, connaissant C, de calculer le moment conventionnel σ du métal :

$$\sigma = \sqrt{3RCM}.$$

R est la constante des gaz parfaits ($R = 8{,}32.10^7$ c. g. s.),
M est la masse atomique du cérium ($M = 140{,}13$ g.).

On a vu, par contre, que la variation du coefficient d'aimantation du magnésium avec la température est très faible ; elle ne suit aucune loi classique.

Etant données ces propriétés très différentes des deux métaux, je me suis proposée de suivre l'évolution des constantes magnétiques du cérium par addition progressive de magnésium que l'on peut considérer comme un diluant du cérium. Dans ce but, j'ai mesuré, pour des alliages à différentes proportions de cérium et de magnésium, les valeurs de χ à des températures comprises entre 78° et 780° K dans un champ constant de 6 350 gauss.

1° **Etude de 78° à 300° K.** — Entre ces limites de températures, l'emploi d'un cryostat spécialement adapté [1] (29) permet d'obtenir une variation de température suffisamment lente pour effectuer des mesures précises. Chaque détermination de χ au temps t est précédée et suivie immédiatement d'un repérage de la température aux temps

[1] Ce cryostat est traversé par un courant très lent d'hydrogène pur ; les mesures sont ainsi effectuées dans une atmosphère d'hydrogène, ce qui évite la correction due au paramagnétisme de l'air.

$t - \alpha$ et $t + \beta$; par interpolation linéaire, la valeur de celle-ci est connue à l'instant précis où χ est déterminé.

Le repérage de la température se fait grâce à un thermocouple BTE-CTE. Celui-ci est étalonné par la méthode magnétique. A cet effet, on détermine, à deux points fixes, 0° C (fusion de la glace) et — 195°6 C (ébullition de l'azote) le coefficient χ de l'oxyde de gadolinium pur Gd_2O_3. Ce corps suit la loi de Weiss $\chi(T - \theta) = C$ et la variation de $\frac{1}{\chi}$ en fonction de T peut être représentée par une droite. La définition de χ, le long de la droite, permet de connaître chaque température T correspondant à une valeur déterminée de la force électromotrice du couple. Les températures sont connues avec une précision de 1/4 de degré.

Certains alliages riches en cérium nécessitent une étude à température descendante et à température ascendante. Mais, d'une manière générale, les mesures de χ sont faites au cours d'un réchauffage très lent de l'ensemble de l'appareil, depuis 78° K jusqu'à la température ordinaire. Examinons les résultats obtenus en commençant par les faibles titres en cérium.

Alliages titrant de 0 à 39 o/o de cérium (Mg *à* $CeMg_9$).

Pour les très faibles concentrations en cérium, la variation thermique de $\frac{1}{\chi}$ rappelle celle du magnésium (fig. 9 ; tableau V). La

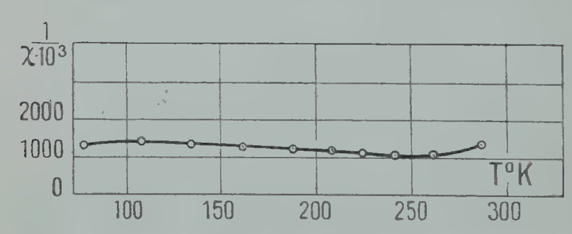


Fig. 9. — Etude thermomagnétique d'un alliage titrant 0,8 o/o de cérium.

teneur en cérium augmentant, la représentation en $\frac{1}{\chi}$ et T devient linéaire à très basse température ; elle présente cependant un décrochement vers 240° K. Cette singularité, encore très importante lorsque l'alliage titre 10 o/o de cérium, s'estompe beaucoup à la concentration de 18,5 o/o. Au titre de 33 o/o, la variation est linéaire (fig. 10, tableau V).

TABLEAU V

Alliage à 0,8 o/o de cérium			Alliage à 10 o/o de cérium				
T° K	$\chi.10^6$	$\frac{1}{\chi.10^3}$	T° K	$\chi.10^6$ trouvé	$\frac{1}{\chi.10^3}$ trouvé	$\chi.10^6$ corrigé	$\frac{1}{\chi.10^3}$ corrigé
78	0,83	1 280	78	6,08	164,4	5,85	170,7
109	0,73	1 370	120	4,31	232,0	4,14	241,5
135	0,77	1 300	137	3,81	262,4	3,63	275,7
163	0,80	1 250	154	3,56	280,8	3,38	296,0
187	0,82	1 220	178	3,16	316,4	2,87	347,0
208	0,88	1 140	217,5	2,80	357,1	2,41	415,0
225	0,87	1 150	237,5	2,80	357,1	2,27	440,0
242	0,97	1 030	254	2,65	377,3	2,12	471,5
262	0,94	1 060	286	2,36	423,7	1,88	532,0
288	0,75	1 330	288	2,40			

Alliage à 18,5 o/o de cérium					Alliage à 33 o/o de cérium		
T° K	$\chi.10^6$ trouvé	$\frac{1}{\chi.10^3}$ trouvé	$\chi.10^6$ corrigé	$\frac{1}{\chi.10^3}$ corrigé	T° K	$\chi.10^6$	$\frac{1}{\chi.10^3}$
78	11,67	85,68	11,67	85,68	78	22,79	43,87
85	10,84	92,25	10,84	92,25	112	16,19	61,76
124	7,74	129,2	7,64	130,9	139,5	13,46	74,27
150	6,65	150,37	6,55	152,6	157	11,96	83,61
175	5,87	170,35	5,71	175,1	181,5	10,62	94,16
198	5,40	185,2	5,20	192,3	206	9,51	105,15
213	5,11	195,6	4,88	204,9	225,5	8,74	114,41
238	4,65	215,0	4,36	229,3	245,5	8,07	123,91
251	4,52	221,2	4,23	236,4	288	6,95	142,85
265,5	4,33	230,9	4,07	245,7			
288	4,0	250,0					

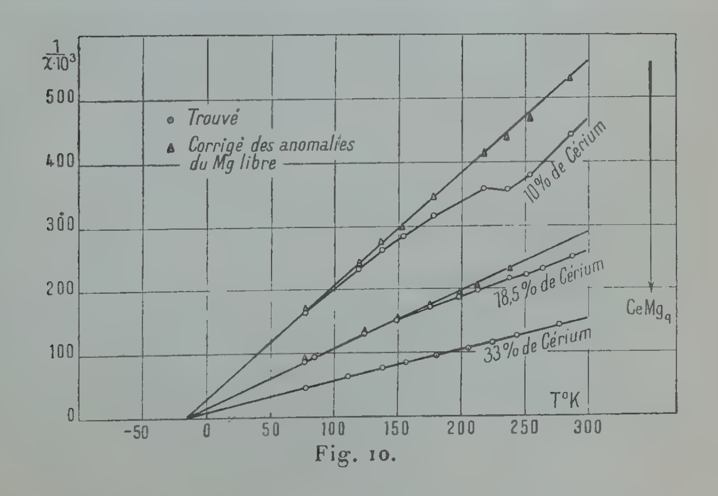


Fig. 10.

Les anomalies constatées sont dues au magnésium libre. En effet, tous ces alliages sont formés, à une température inférieure à celle du point de fusion de l'eutectique, par un mélange de deux constituants insolubles l'un dans l'autre : Mg et $CeMg_9$ (voir, dans l'introduction, le diagramme de Vogel). La variation thermique du coefficient χ du magnésium a été donnée au chapitre précédent. Si l'on soustrait du coefficient d'aimantation trouvé pour l'alliage, la part due au pourcentage de magnésium libre, la courbe expérimentale devient une droite.

Soit x la teneur en cérium de l'alliage. $CeMg_9$ titre 39 o/o de cérium ; l'alliage contient par conséquent $\frac{x.100}{39}$ o/o de $CeMg_9$ et $100 - \frac{100.x}{39} = 100\left(1 - \frac{x}{39}\right)$ o/o de magnésium libre.

A une température donnée :

$$\chi \textit{ corrigé} = \chi \textit{ trouvé} - 100\left(1 - \frac{x}{39}\right)\chi_{Mg}$$

ainsi à 78° K :

$$\chi_{Mg} = 0{,}23 \quad x = 10 \quad \chi \textit{ trouvé} = 6{,}08$$
$$\chi \textit{ corrigé} = 6{,}08 - 100\left(1 - \frac{x}{39}\right).0{,}23 = \mathit{5{,}85}.$$

Les droites ainsi obtenues sont concourantes au point de Curie paramagnétique du composé $CeMg_9$: — 14°5 K. On ne peut pas en effet définir de température de Curie pour le magnésium ; aussi, dès que la teneur en cérium est suffisante, observe-t-on celle de la combinaison $CeMg_9$.

A partir de ces courbes on détermine facilement la constante de Curie C, cotangente de l'angle formé par la droite et l'axe des T. On voit sur la figure 10, comme il fallait s'y attendre, que C et par conséquent le moment des alliages augmentent avec la teneur en cérium.

Alliages titrant de 39 à 65,8 o/o de cérium
($CeMg_9$ à $CeMg_3$).

Entre ces limites de concentration, les alliages suivent la loi de Weiss. L'étude de deux alliages titrant 42,9 et 57,5 o/o de cérium (fig. 11, tableau VI) montre que le moment augmente de $CeMg_9$ à $CeMg_3$, alors que le point de Curie, toujours négatif, augmente en valeur absolue ; les droites représentées se coupent.

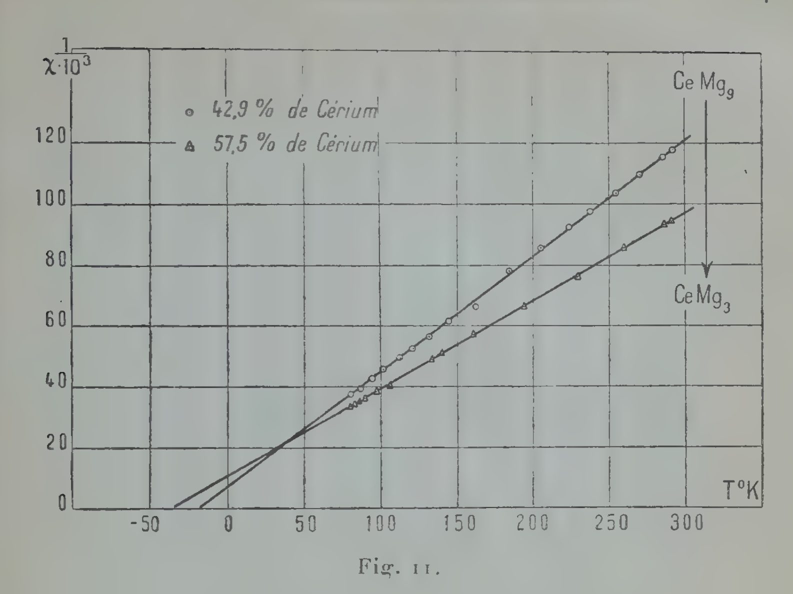


Fig. 11.

TABLEAU VI

Alliage à 42,9 o/o de cérium			Alliage à 57,5 o/o de cérium		
T° K	$\chi \cdot 10^6$	$\frac{1}{\chi \cdot 10^3}$	T° K	$\chi \cdot 10^6$	$\frac{1}{\chi \cdot 10^3}$
78	27,03	37,00	78	29,42	33,99
80	26,41	37,86	80,7	28,96	34,53
85,5	25,30	39,52	84	28,43	35,17
93	23,41	42,71	87,5	27,45	36,56
99,5	21,98	45,49	96	25,90	38,61
111,5	20,25	49,38	104,5	24,35	41,07
119	18,90	52,91	131	20,18	49,55
129,5	17,61	56,78	138	19,54	51,18
142,5	15,96	62,66	158,5	17,43	57,37
159,2	15,02	66,58	193	14,98	66,75
182,2	12,72	78,62	227,2	12,96	77,16
202,2	11,64	85,91	257	11,52	86,80
220	10,72	93,28	284,5	10,63	94,07
235,5	10,17	98,33	288	10,53	95,00
252	9,57	104,5			
267	9,07	110,2			
284	8,61	116,4			
288	8,47	118,0			

Alliages titrant de 65,8 à 74 o/o de cérium
(de $CeMg_3$ à la limite de solution solide).

La représentation en $\frac{1}{\chi}$ et T est linéaire. Les droites obtenues pour des alliages contenant 67, 69,5 et 72 o/o de cérium ont des pentes

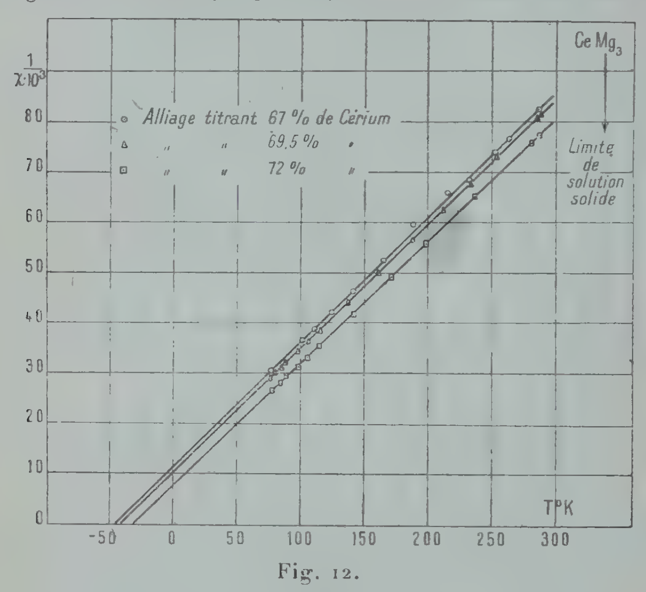


Fig. 12.

TABLEAU VII

Alliage à 67 o/o de cérium			Alliage à 69,5 o/o de cérium			Alliage à 72 o/o de cérium		
T° K	$\chi \cdot 10^6$	$\frac{1}{\chi \cdot 10^3}$	T° K	$\chi \cdot 10^6$	$\frac{1}{\chi \cdot 10^3}$	T° K	$\chi \cdot 10^6$	$\frac{1}{\chi \cdot 10^3}$
78	32,9	30,40	78	34,48	29,00	78	37,45	26,70
103	27,40	36,51	81,5	32,39	30,87	79	37,09	26,96
113	25,82	38,73	86	31,93	31,32	85,5	35,11	28,48
125,7	23,71	42,18	90	31,36	31,89	90,5	33,70	29,67
142,5	21,54	46,42	100	28,94	34,55	100	31,70	31,54
166,2	18,99	52,66	108	27,49	36,37	106,5	30,08	33,24
190	16,83	59,42	116,7	25,96	38,52	116,2	28,2	35,46
216	15,11	66,18	139	22,63	44,19	143,2	23,92	41,80
234	14,60	68,47	163,5	20,01	50,00	172,5	20,17	49,58
255	13,49	74,13	190,5	17,80	56,18	199,5	17,89	55,88
265	13,04	76,69	213,7	16,02	62,42	237	15,89	65,40
288	12,13	82,44	234,7	14,78	67,66	283	13,15	76,05
			254,5	13,56	73,75	288	12,92	77,40
			288	12,37	80,85			
			289,5	12,29	81,37			

très voisines (fig. 12 ; tableau VII) ; l'augmentation du moment avec la teneur en cérium est, dans cette zone, beaucoup plus faible que dans la précédente. On observe, dans le même sens de variation de la concentration, une diminution de la valeur absolue des températures de Curie.

Alliages titrant de 74 à 85 o/o de cérium (domaine de solution solide).

Les droites représentant les variations de $\frac{1}{\chi}$ avec la température sont parallèles pour trois alliages titrant respectivement 77, 79,2 et 80,5 o/o de cérium (fig. 13 et 14 ; tableau VIII). La zone de solution solide semble donc caractérisée par un moment constant. Par contre, le point de Curie évolue de — 14° à — 9° K.

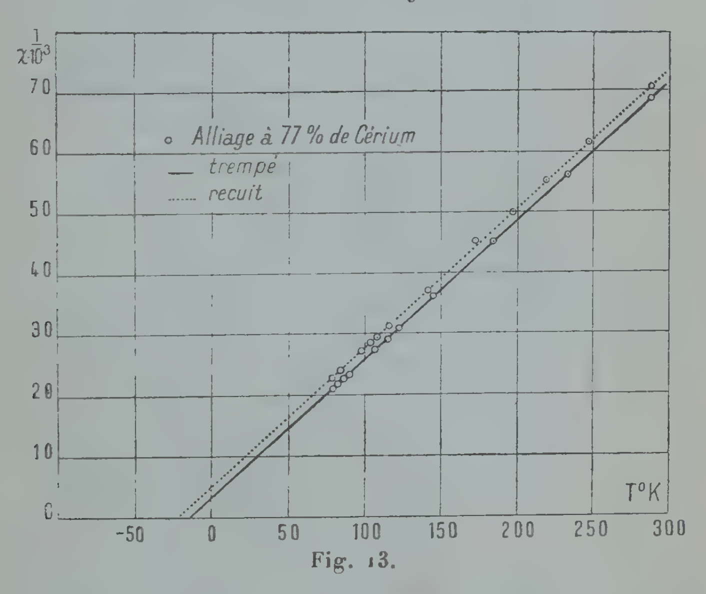


Fig. 13.

On a vu au chapitre III relatif aux densités et au chapitre IV à propos de la mesure du coefficient χ à 78° et 288° K, que ces alliages possèdent des propriétés différentes après chauffage au-dessus de 700° K. En particulier χ diminue et par conséquent $\frac{1}{\chi}$ augmente. La variation $\Delta\chi$ observée est d'ailleurs la même quelle que soit la durée du traitement thermique ; seule importe la température atteinte. L'étude thermomagnétique des alliages trempés et recuits fournit alors, pour chaque concentration, deux droites distinctes, parallèles, mais de points de Curie différents. Le recuit n'affecte donc pas la constante de Curie et par conséquent le moment.

Tableau VIII

Alliage à 77 o/o de cérium (trempé)			Alliage à 77 o/o de cérium (recuit)		
T° K	$\chi . 10^6$	$\frac{1}{\chi . 10^3}$	T° K	$\chi . 10^6$	$\frac{1}{\chi . 10^3}$
78	47,62	21,00	78	43,67	22,90
80,7	46,14	21,67	83	41,89	23,87
83,5	44,87	22,29	97	36,79	27,18
85	44,47	22,49	102,7	34,81	28,73
89	42,79	23,37	107,2	33,74	29,64
106	36,71	27,24	115	31,94	31,31
114	34,20	29,24	140,5	26,77	37,36
121,5	32,30	30,96	171,2	22,19	45,07
144,5	27,61	36,22	197	20,03	49,93
183	21,96	45,54	218,5	18,09	55,26
233	17,71	56,46	246	16,19	61,77
288	14,51	68,90	288	14,08	71,00

Alliage à 79,2 o/o de cérium (trempé)			Alliage à 79,2 o/o de cérium (recuit)		
T° K	$\chi . 10^6$	$\frac{1}{\chi . 10^3}$	T° K	$\chi . 10^6$	$\frac{1}{\chi . 10^3}$
78	48,31	20,70	78	44,25	22,60
83	43,54	22,97	93,5	37,87	26,40
87,5	42,20	23,70	105	34,77	28,76
92	41,60	24,04	109,7	33,56	29,80
105,6	37,05	26,99	112,2	32,81	30,48
112	35,02	28,41	120,7	30,62	32,66
119,5	33,14	30,17	148,7	25,62	39,03
144,5	27,79	35,98	178,5	21,56	46,38
177	23,29	42,94	206,5	18,81	53,16
205,2	20,03	49,92	241	16,63	60,13
235,5	17,73	56,40	288	13,97	71,6
257,5	16,32	61,27			
288	14,53	68,80			

Alliage à 80,5 o/o de cérium (trempé)			Alliage à 80,5 o/o de cérium (recuit)		
T° K	$\chi . 10^6$	$\frac{1}{\chi . 10^3}$	T° K	$\chi . 10^6$	$\frac{1}{\chi . 10^3}$
78	50,25	19,90	78	46,95	21,30
81	48,08	20,80	88	41,92	23,85
84,5	46,63	21,45	91,5	40,79	24,51
88	45,36	22,05	104,2	36,53	27,37
92,2	43,32	23,08	109,6	34,92	28,64
101,2	39,47	25,33	115,7	33,09	30,22
107,5	37,46	26,70	141,7	27,77	36,01
111	36,29	27,55	172	23,26	42,99
116,5	34,25	29,11	200,5	20,24	49,40
127,5	31,91	31,34	225,7	18,14	55,13
159	25,89	38,62	245	16,85	59,35
198,2	21,07	47,46	288	14,33	69,78
236	17,91	55,83			
256	16,56	60,39			
288	14,69	68,07			

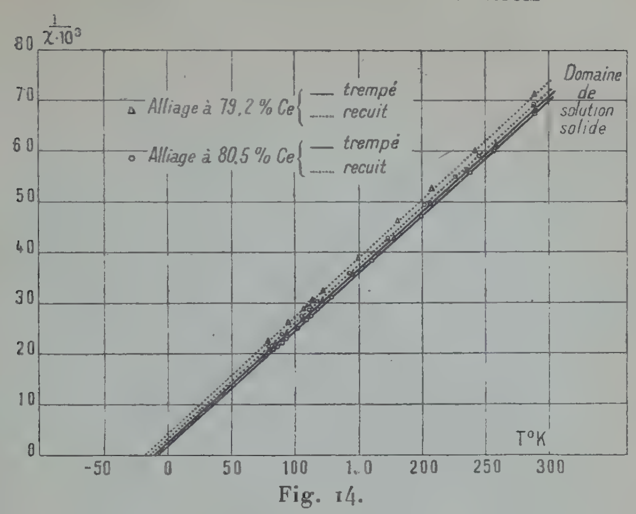


Fig. 14.

Alliages titrant de 85 à 99 o/o de cérium

(de CeMg à la limite du domaine d'existence des états allotropiques du cérium).

Jusqu'au titre de 99 o/o de cérium, les alliages suivent la loi de Weiss. Pour cette dernière concentration, la courbe en $\frac{1}{\chi}$ et T, réversible, présente un coude à 108° K (tableau IX). On voit sur la figure 15

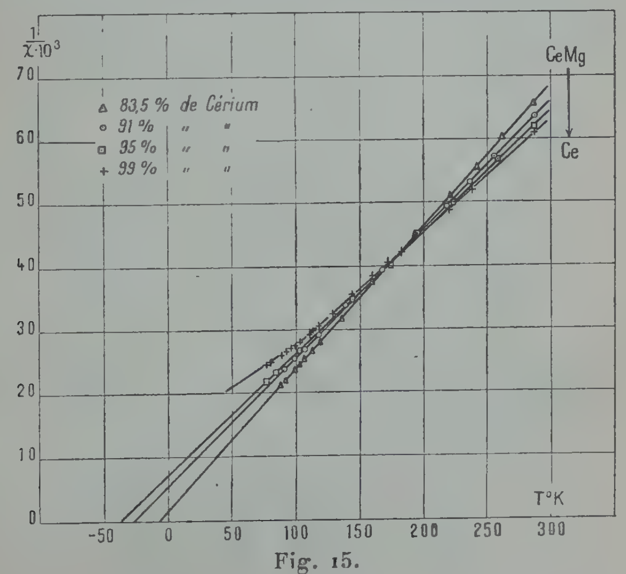


Fig. 15.

Tableau IX

Alliage à 83,5 o/o de cérium		
T° K	$\chi.10^6$	$\frac{1}{\chi.10^3}$
78	53,2	18,80
89	46,6	21,46
93	45,44	22,00
100,5	42,35	23,61
104	40,56	24,65
108	39,24	25,48
114	37,52	26,65
120	35,61	28,08
128,5	33,25	30,07
137,2	31,45	31,80
162	26,54	37,68
195	22,21	45,02
222	19,57	51,09
243	18,01	55,52
263,2	16,55	60,42
288	15,24	65,60

Alliage à 91 o/o de cérium		
T° K	$\chi.10^6$	$\frac{1}{\chi.10^3}$
78	47,62	21,00
92,5	42,14	23,73
100,2	39,41	25,37
107,5	37,60	26,59
118,5	34,29	29,16
140	29,71	33,66
169	25,27	39,57
196,2	22,24	44,96
218,5	20,35	49,14
237	18,79	53,23
256,5	17,40	57,48
288	15,72	63,61

Alliage à 95 o/o de cérium		
T° K	$\chi.10^6$	$\frac{1}{\chi.10^3}$
78	43,9	22,78
84,5	42,56	23,50
104	37,22	26,87
120,5	32,92	30,38
145,5	28,73	34,81
176	24,88	40,19
224	19,88	50,30
259,5	17,52	57,08
288	16,08	62,2

Alliage à 99 o/o de cérium		
T° K	$\chi.10^6$	$\frac{1}{\chi.10^3}$
78	40,52	24,68
81	40,11	24,93
90	38,24	26,15
94	37,44	26,71
97	36,30	27,55
101,5	36,15	27,66
104	35,52	28,15
112	33,95	29,45
114	33,63	29,73
118,5	32,38	30,88
126	31,14	32,11
130	30,66	32,61
145	28,32	35,31
161	26,22	38,14
174	24,76	40,39
184,5	23,67	42,25
221,5	20,35	49,14
239,5	19,24	51,98
288,8	16,28	61,42

que les différentes droites correspondant à des teneurs en cérium de 83,5, 91, 95 et 99 o/o se coupent. Leur moment augmente et leur point de Curie évolue vers celui du cérium γ à mesure que la concentration en cérium est plus importante.

Alliages titrant de 99 à 100 o/o de cérium.

On observe, dans ce domaine, fortement modifiées par la présence de magnésium, les anomalies magnétiques accompagnant les transformations allotropiques du cérium. L'allure de ces phénomènes est très différente suivant le titre en magnésium ; une très faible variation de ce dernier entraîne une modification profonde du cycle magnétique. C'est pourquoi les alliages contenant de 0 à 1 o/o de magnésium seront étudiés plus spécialement au chapitre VI.

Constantes magnétiques des alliages.

On vient de voir que les alliages cérium-magnésium à faible teneur en cérium présentent une anomalie dans leur représentation en $\frac{1}{\chi}$ et T ; mais, si l'on tient compte du pourcentage de magnésium libre, il

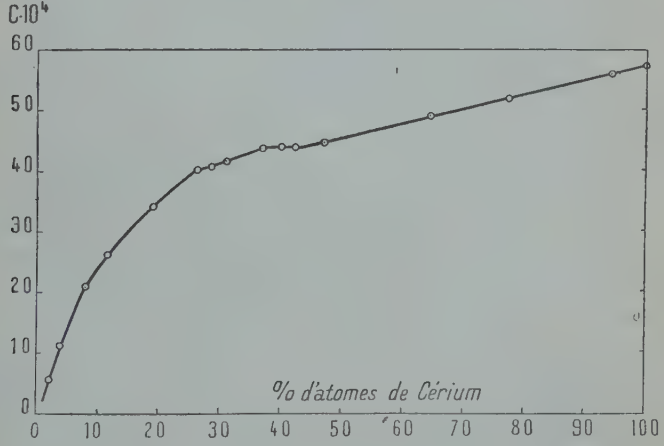


Fig. 16. — Constante de Curie des alliages cérium-magnésium.

correspond à chaque concentration une droite, et par conséquent un moment défini. Pour tous les autres titres en cérium, la variation thermomagnétique obéit sans correction à la loi de Weiss. On peut donc définir, dans toute l'étendue du diagramme, la constante de Curie,

le point de Curie et le moment paramagnétiques ; il est alors possible d'en représenter les variations en fonction du titre de l'alliage.

1° *Constante de Curie C* (1). — On voit au tableau X et sur la figure 16 que C augmente du magnésium au cérium.

TABLEAU X

Titre de l'alliage		Constante de Curie C.10^4	Point de Curie θ° K
o/o en poids de Ce	o/o d'atomes de Ce		
0	0	—	—
10	1,89	5,53	— 14,5
18,5	3,79	11,2	— 14,5
33	7,97	21,0	— 14,5
42,9	11,54	26,20	— 19
57,5	19,02	34.30	— 36
67	26,0	40,3	— 44
69,5	28,3	40,5	— 39,5
72	30,9	41,4	— 32,5
77	36,8	43,8	— 14 (trempé) — 22,5 (recuit)
79,2	39,8	43,7	— 12,5 (trempé) — 20,5 (recuit)
80,5	41,8	43,6	— 8,8 (trempé) — 15 (recuit)
83,5	46,7	44,9	— 6,5
91	64,0	49,3	— 25,5
95	76,7	51,9	— 40,3
99	94,5	55,3	— 51
100	100	58,1	γ — 51

Les composés $CeMg_9$ et $CeMg_3$ ne semblent pas posséder de constante de Curie particulière qui les distinguent du mélange cérium-magnésium ; le coefficient angulaire de la courbe varie en effet très peu pour leur concentration. Par contre, l'étroite zone de solution solide signalée par Vogel (8) (fig. 1) est caractérisée par un palier horizontal ; C reste constant dans cette région ; et sa valeur est la même pour les alliages trempés que pour les alliages recuits (les droites en $\frac{1}{\chi}$ et T sont en effet parallèles). Le composé CeMg est à peine indiqué. En résumé, les observations précédentes montrent, en particulier, qu'entre deux composés insolubles l'un dans l'autre, la variation de C est linéaire ; elle est nulle quand il y a solubilité à l'état solide.

2° *Point de Curie paramagnétique* θ. — θ peut être déterminé gra-

(1) La constante de Curie C est la cotangente de l'angle formé par la droite $\frac{1}{\chi} = f(T)$ avec l'axe des températures.

phiquement ; c'est l'abscisse du point de concours de la droite en $\frac{1}{\chi}$ avec l'axe des températures. On obtient plus de précision en calculant θ par la relation de Weiss : $\chi(T - \theta) = C$ (C ayant été déterminée préalablement).

Du magnésium au cérium, θ passe par une série de maximum et de minimum, soulignant de façon tout à fait caractéristique la présence des composés définis (tableau X). Chacune de ces combinaisons possède un point de Curie paramagnétique qui lui est propre.

La courbe qui représente l'évolution de θ avec la teneur en cérium (fig. 17) est caractérisée par un changement de direction pour la concentration du composé $CeMg_9$ ($\theta = -14°5$ K), un minimum pour

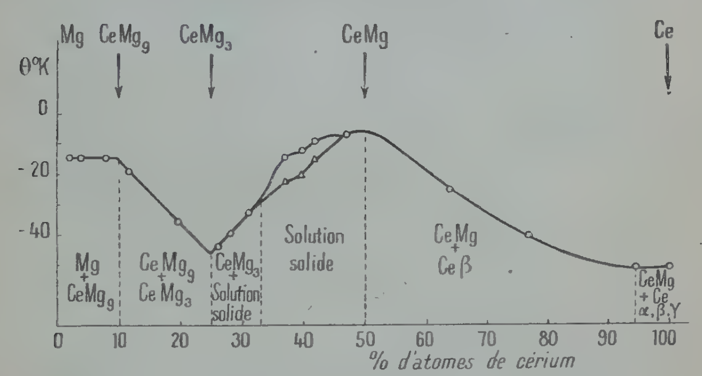


Fig. 17. — Point de Curie paramagnétique des alliages cérium-magnésium.

celle du composé $CeMg_3$ ($\theta = -46°$ K), un maximum pour celle de la combinaison CeMg ($\theta = -6°$ K).

Entre ces points remarquables, le mélange de deux constituants insolubles l'un dans l'autre ($Mg + CeMg_9$; $CeMg_9 + CeMg_3$; $CeMg_3$ + solution solide) est indiqué par une variation linéaire (conformément à la règle des mélanges) (¹) et la solution solide de CeMg dans $CeMg_3$, par une ligne courbe présentant un minimum peu accentué pour 79 o/o de cérium (le diagramme de Vogel indique aussi un minimum). Les alliages recuits et trempés ont, dans ce domaine, des points de Curie différents. $\frac{\Delta\theta}{\theta}$ est égal en moyenne à 50 o/o.

La variation du point de Curie en fonction du titre renseigne donc de façon précise sur la nature des phases en présence ; l'accord avec

(¹) Le mélange CeMg + Ce est représenté par une ligne légèrement arquée ; ce qui semble montrer que la solubilité du cérium dans Ce Mg n'est pas tout à fait nulle.

le diagramme de Vogel est excellent excepté toutefois pour l'étroit domaine de concentration où apparaissent les transformations allotropiques du cérium.

Les mélanges eutectiques, qui ne possèdent pas de propriétés magnétiques particulières, ne sont pas mis en évidence.

3° *Relation entre* θ *et C.* — La figure 18 montre, qu'entre certains composés définis, la représentation du point de Curie θ en fonction de la constante de Curie C est une droite :

a) de Mg à $CeMg_9$: θ reste constant ;

b) de $CeMg_9$ à $CeMg_3$: θ varie linéairement avec C suivant la relation :

$$\theta = -2{,}11 . 10^4 . C + 36{,}3 ;$$

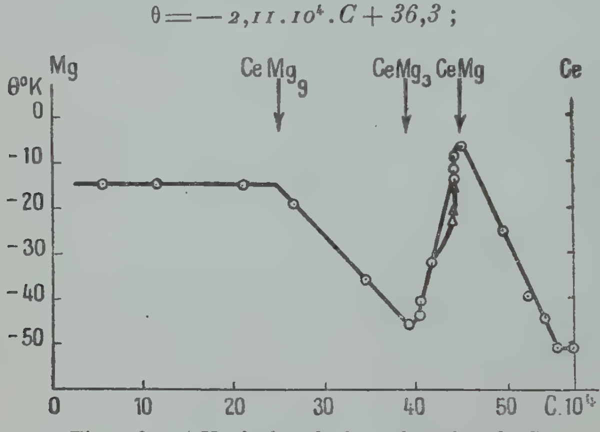


Fig. 18. — Variation de θ en fonction de C.

c) de CeMg à la limite de stabilité du cérium γ (1 o/o de Mg), θ obéit à la loi :

$$\theta = -4{,}25 . 10^4 . C + 184.$$

G. Foex (36) a montré que, dans le cas où θ varie linéairement avec C, les droites en $\frac{1}{\chi}$ sont concourantes. C'est ce qui est vérifié aux erreurs d'expériences près.

a) De Mg à $CeMg_9$: les droites en $\frac{1}{\chi}$ se coupent au point de Curie paramagnétique du composé $CeMg_9$: — 14°5K.

b) De $CeMg_9$ à $CeMg_3$: il n'a été fait que deux expériences.

Les coordonnées $\frac{1}{\chi_0}$ et T_0 du point de concours des deux droites sont les solutions du système :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\chi} = \frac{T}{C_1} - \frac{\theta_1}{C_1} \\ \frac{1}{\chi} = \frac{T}{C_2} - \frac{\theta_2}{C_2} . \end{array} \right.$$

On trouve :

$$T_0 = \frac{\theta_1 C_2 - \theta_2 C_1}{C_2 - C_1}.$$

Dans le cas présent :

$$T_0 = 36^\circ \text{ K}.$$

c) De CeMg à la limite des transformations allotropiques : 4 mesures ont été effectuées

On voit sur la figure 15 que les quatre droites en $\frac{1}{\chi}$ sont concourantes. Le calcul donne :

$$T_0 = 183 \pm 6^\circ \text{ K}.$$

Cette règle a été établie par G. Foex (36) qui donne comme exemple le cas du platine métallique (37), celui des solutions de sulfate ferreux ammoniacal (38), de chlorure de cobalt, de chlorure de nickel, d'azotate chromique (39).

Les alliages cérium-magnésium apportent une nouvelle vérification à cette règle.

Ces relations entre θ et C n'ont pas encore été interprétées théoriquement.

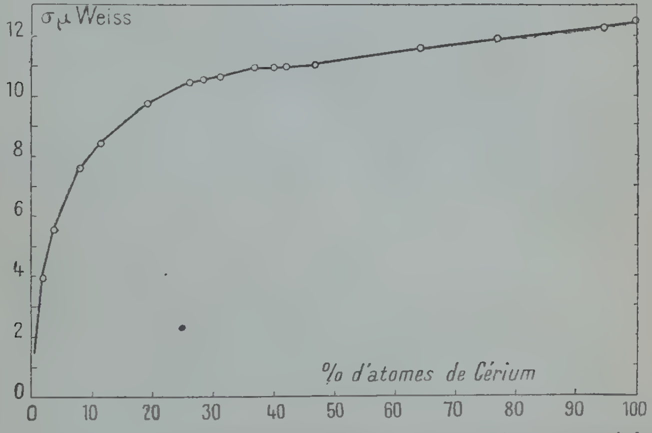


Fig. 19. — Moment magnétique des alliages cérium-magnésium.

4° *Moment magnétique atomique* σ. — Le moment est calculé, à partir de C, par la formule de Langevin : $\sigma = \sqrt{3RCM}$. Des deux métaux constituant les alliages, seul le cérium a un moment défini.

C'est donc à un atome de cet élément que sont rapportés les moments des alliages cérium-magnésium (M = 140,13). Les résultats sont reportés tableau XI et figure 19. Le moment varie en fonction du titre en cérium comme la constante de Curie.

TABLEAU XI

Titre de l'alliage		Moment atomique σμ Weiss	Moment atomique moyen $\sigma_m\mu$ Weiss
o/o en poids de Ce	o/o d'atomes de Ce		
0	—	—	—
10	1,89	3,91	0,074
18,5	3,79	5,55	0,21
33	7,97	7,61	0,61
42,9	11,54	8,46	0,97
57,5	19,02	9,73	1,85
67	26,0	10,50	2,74
69,5	28,3	10,54	2,98
72	30,9	10,69	3,30
77	36,8	11,00	4,04
79,2	39,8	11,00	4,38
80,5	41,8	11,00	4,60
83,5	46,7	11,12	5,20
91	64,0	11,66	7,46
95	76,7	11,97	9,18
99	94,5	12,30	11,62
100	100	12,6	12,6

La solution solide est nettement marquée sur la courbe. Elle est caractérisée par un moment constant $\sigma = 11,00$ magnétons de Weiss, quel que soit le traitement thermique subi.

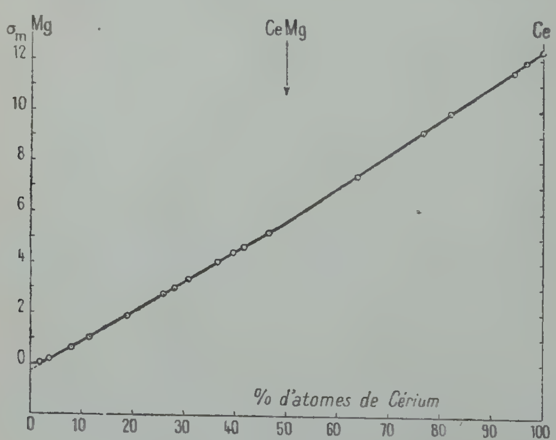


Fig. 20. — Moment atomique moyen des alliages cérium-magnésium.

5° *Moment atomique moyen* σ_m. — Le moment atomique moyen σ_m est le rapport du moment σ au nombre total d'atomes présents dans la molécule d'alliage. C'est en général une fonction linéaire du titre

atomique τ. Pour les alliages cérium-magnésium, la représentation graphique de $\sigma_m = f(\tau)$ est constituée par deux droites, de pentes très voisines, qui se coupent à la concentration du composé CeMg (fig. 20).

L'addition de magnésium au cérium abaisse donc progressivement le moment du métal pur. L'évolution de ce moment présente une petite irrégularité pour la combinaison CeMg. Celle-ci se distingue d'ailleurs par un maximum très accentué de la valeur de χ à 78° K (fig. 8).

2° **Etude de 300° à 780° K.** — Les propriétés magnétiques des alliages cérium-magnésium de 78° à 300° K ne permettent pas d'identifier de composé défini entre CeMg et le cérium pur. Cependant, Vogel a trouvé, par analyse thermique, une combinaison Ce_4Mg. Celle-ci, titrant 95,6 o/o de cérium, resterait stable de 630° C (solidification) à 497° C, température pour laquelle l'auteur note un effet thermique important dans le solide, correspondant à la réaction :

$$Ce_4Mg \rightarrow 3Ce + CeMg.$$

D'autre part, pour des titres en cérium moins élevés (74 à 85 o/o) les alliages, constitués par une solution solide de CeMg dans $CeMg_3$, possèdent des propriétés physiques différentes après recuit.

J'ai entrepris l'étude de ces transformations en phase solide en utilisant la variation du coefficient d'aimantation χ avec la température de 300° à 780° K et de 780° [1] à 300° K. Opérant sur des alliages solides, trempés à partir du liquide, j'ai, en particulier, essayé de voir si la réaction inverse de celle de Vogel pouvait avoir lieu.

Appareillage

Le chauffage de l'alliage est réalisé, entre les pièces polaires de l'électro-aimant, par un petit four à résistance de nichrome convenablement calorifugé et dont la surface extérieure est refroidie par un courant d'eau. L'échantillon d'alliage à examiner est placé dans une petite ampoule de quartz scellée sous vide. Sa température est repérée grâce à un thermocouple BTE-CTE, placé au-dessus et aussi près que possible de l'échantillon, préalablement étalonné par la méthode magnétique ; ses indications sont comparées à celles d'un deuxième couple (chromel-alumel) occupant, dans le four, la même position que l'échantillon d'alliage.

(1) Un chauffage à plus haute température serait accompagné d'une sublimation partielle du magnésium, ce qui enlèverait aux mesures toute signification.

La température est ainsi connue avec une précision de 1/2 degré. Avant d'effectuer chacune des mesures, aussi bien au cours du chauffage que du refroidissement, on attend que la température indiquée par le couple soit restée constante pendant 10 minutes environ.

Exposé des résultats

1° *Alliage titrant de 77 à 83,5 o/o de cérium.*

Les résultats sont reportés tableau XII et figure 21. La courbe en $\frac{1}{\chi}$ et T présente un point d'inflexion indiquant une transformation en phase solide ; et les valeurs de χ obtenues au chauffage et au refroidissement diffèrent notablement. Les alliages ainsi transformés n'ont plus, à température ordinaire, les mêmes propriétés que les alliages trempés à partir de l'état liquide.

Tableau XII

Alliage à 80,5 o/o de cérium			Alliage à 79,2 o/o de cérium			Alliage à 77 o/o de cérium		
T° K	$\chi.10^6$	$\frac{1}{\chi.10^3}$	T° K	$\chi.10^6$	$\frac{1}{\chi.10^3}$	T° K	$\chi.10^6$	$\frac{1}{\chi.10^3}$
Chauffage			Chauffage			Chauffage		
288	14,69	68,07	288	14,53	68,80	288	14,51	68,90
364	11,96	83,61	290,5	14,43	69,30	377	11,40	87,70
378,7	11,55	86,58	382,5	11,45	87,34	450	9,83	101,7
428,5	10,42	95,96	464,5	9,62	103,9	541	8,47	118,05
448,7	9,99	100,0	562,7	8,33	120,0	603	7,81	128,0
498	9,14	109,4	685	7,30	137,0	684	7,22	138,5
535,5	8,63	115,9	705,7	7,11	140,6	699,3	7,00	142,8
575,7	8,19	122,1	725,7	6,67	149,9	700,3	6,84	146,2
628	7,69	130,0	768,5	6,42	155,8	701,3	6,73	148,6
653,5	7,46	134,0	783,7	6,32	158,2	Refroidis-		
707,1	7,08	141,2	Refroidis-			sement		
728,7	6,90	144,9	sement			680,3	6,78	147,5
739,5	6,71	149,0	725,5	6,58	152,0	624	7,19	139,0
746,5	6,49	154,1	664,5	6,98	143,3	540	7,95	125,8
Refroidis-			546	8,10	123,4	494	8,65	115,6
sement			489	8,81	113,5	416	9,93	100,7
704,7	6,80	147,0	436,5	9,79	102,1	288	13,90	71,9
659,1	7,11	140,6	373	11,21	89,21			
600,5	7,55	132,5	288	13,87	72,10			
541,7	8,28	120,8						
487,5	8,91	112,2						
421,7	10,18	98,23						
375,7	11,32	88,34						
287,1	14,20	70,42						

On a vu, au cours des chapitres précédents, les variations présentées par la densité et le coefficient d'aimantation.

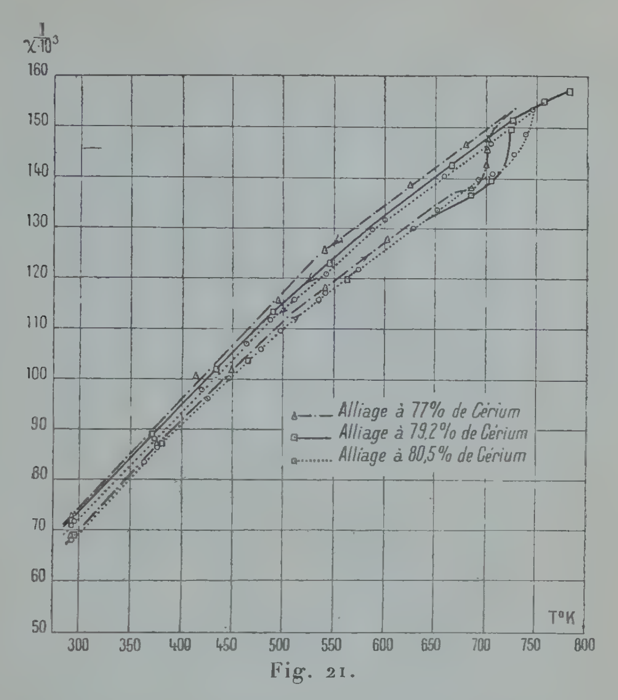


Fig. 21.

La température du point d'inflexion diminue avec la teneur en cérium (tableau XIII). Au titre de 72 o/o, les alliages ont à nouveau une courbe réversible et les phénomènes précédents disparaissent.

TABLEAU XIII

Titre de l'alliage (o/o de cérium) . . .	80,5	79,2	77,0
Température de transformation en °K .	740	716	700

2° *Alliages titrant de 83,5 à 98 o/o de cérium* (1).

Les valeurs des coefficients d'aimantation déterminés au cours du chauffage et du refroidissement sont groupées au tableau XIV. La

(1) Ces alliages ne présentent pas de transformations allotropiques.

Tableau XIV

Alliage à 98,2 o/o de cérium		
T° K	$\chi \cdot 10^6$	$\frac{1}{\chi \cdot 10^3}$
Chauffage		
293,4	16,18	61,80
344,5	14,11	70,87
377,5	13,12	76,22
439,5	11,67	85,68
500,4	10,50	95,24
576,5	9,52	105,0
646,5	8,72	114,7
681,5	8,48	117,9
709,5	8,28	120,7
763,5	7,87	127,06
781,5	7,72	129,5
Refroidissement		
727,5	8,16	122,5
608,5	9,11	109,8
481,5	10,88	91,91
394,5	12,83	77,94
288	16,29	61,39

Alliage à 96,3 o/o de cérium		
T° K	$\chi \cdot 10^6$	$\frac{1}{\chi \cdot 10^3}$
Chauffage		
289	16,19	61,77
350	13,68	73,10
432	11,51	86,88
497	10,31	96,99
572	9,20	108,69
621	8,72	114,67
646	8,47	118,06
708	8,04	124,37
760	7,69	130,03
Refroidissement		
700	8,02	124,7
623	8,74	114,4
572	9,24	108,2
534	9,76	102,4
499	10,27	97,37
463	10,90	91,74
392	12,57	79,55
292	15,98	62,58

Alliage à 91,1 o/o de cérium		
T° K	$\chi \cdot 10^6$	$\frac{1}{\chi \cdot 10^3}$
Chauffage		
289	15,68	63,77
351,5	13,34	74,96
419,4	11,37	87,95
490,4	9,88	101,2
520,5	9,51	105,1
559,9	8,94	111,8
652,4	8,04	124,4
716,5	7,39	135,3
776,1	7,24	138,1
Refroidissement		
729,4	7,47	133,9
655,4	7,96	125,6
607,4	8,42	118,8
542,3	9,18	108,9
505,5	9,77	102,3
436,4	11,04	90,58
361,4	12,85	77,82

Alliage à 83,5 o/o de cérium		
T° K	$\chi \cdot 10^6$	$\frac{1}{\chi \cdot 10^3}$
Chauffage		
288	15,24	65,61
289,6	15,17	65,91
357	12,53	79,81
495	9,30	107,5
535	8,78	113,89
594	8,05	124,2
640	7,61	131,4
713	7,09	141,04
768	6,84	146,2
Refroidissement		
717	7,11	140,65
669	7,42	134,77
585	8,15	122,7
548	8,60	116,3
506	9,16	109,2
338	13,22	75,64
289	15,19	65,83

figure 22 représente les variations de $\frac{1}{\chi}$ avec la température. Les courbes obtenues ne possèdent pas de point singulier ; elles sont parfaitement réversibles. Il n'y a donc pas de réaction entre le cérium et le composé CeMg au-dessous de 780° K (507° C). La transformation $Ce_4Mg \rightarrow CeMg + 3Ce$ observée par Vogel à 497° C, si elle a vraiment lieu à cette température, est irréversible et très rapide ; en effet, les alliages trempés à partir de l'état liquide ne semblent pas contenir de combinaison Ce_4Mg. Il se peut aussi, les alliages étant préparés à partir d'un cérium beaucoup plus pur que celui de Vogel, que le phénomène se produise au-dessus de 507° C.

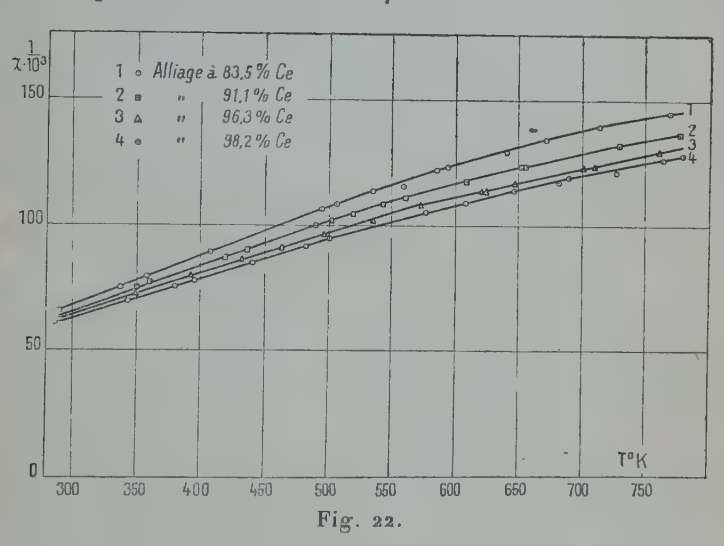


Fig. 22.

Malheureusement, la tension de vapeur rapidement croissante du magnésium ne permet pas l'étude magnétique de cette réaction à plus haute température.

Conclusions. — Les anomalies observées entre 77 et 83,5 o/o de cérium paraissent dues à des réactions en phase solide. Vogel a mis en évidence, dans ce domaine de concentration, l'existence d'une solution solide de CeMg dans $CeMg_3$; le liquidus présentant un minimum peu accentué à 706° C.

On sait que la structure de certaines solutions solides s'ordonne par recuit, donnant naissance à une « surstructure » à laquelle on peut attribuer une formule, de même qu'à un composé défini. Au-dessus d'une « température critique », la structure est à nouveau désordonnée. Les propriétés physiques des alliages recuits présentent

donc une discontinuité à cette température et, si les traitements thermiques sont convenables, le phénomène est réversible (40). Par contre, les alliages trempés ont, comme l'état liquide, une répartition désordonnée des atomes, aussi leurs propriétés physiques varient-elles de façon continue en fonction de la température (fig. 23, schéma I).

Il ne semble pas que la transformation observée dans la solution solide de CeMg dans $CeMg_3$ soit due à un phénomène de ce genre. En effet, seuls les alliages trempés possèdent une température de transformation. Au delà de celle-ci un refroidissement lent ne permet pas d'obtenir, dans la variation des propriétés physiques, une courbe superposable (fig. 23, schéma II). Le phénomène n'est pas réversible et la température à laquelle on l'observe évolue avec le titre en cérium.

Il apparaît donc que l'on ait affaire à la décomposition d'une solu-

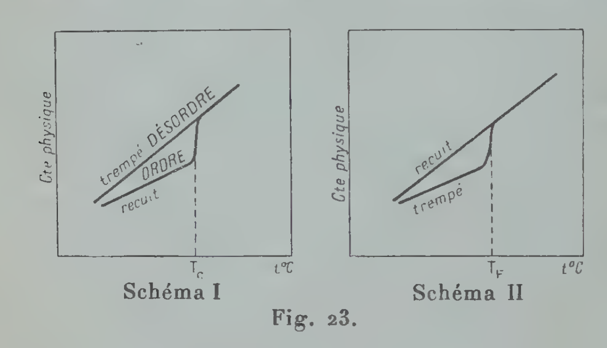


Schéma I Schéma II

Fig. 23.

tion solide instable avec séparation d'un composé. Le minimum peu accentué observé dans les variations des propriétés physiques avec le titre et situé vers 79 o/o de cérium correspondrait au composé Ce_2Mg_3. La solution solide formée à partir de l'état liquide subsisterait par trempe en dehors de son domaine, apportant aux alliages des propriétés particulières à température ordinaire. Le réchauffage au-dessus d'une certaine température, variable avec le titre en cérium, détruirait la solution solide. Au refroidissement, apparaissent des propriétés physiques différentes, caractéristiques d'un mélange de deux composés. A partir de ceux-ci, il est impossible par un traitement thermique en phase solide, de former à nouveau une solution solide [1].

[1] Le diagramme de Vogel indique une réaction en phase solide pour des titres en cérium compris entre 85 et 100 o/o. Dans ces limites de concentration, j'ai observé, pour des alliages hétérogènes, les mêmes phénomènes que ceux qui ont lieu pour la solution solide. Au contraire, les alliages homogènes ne présentent pas de transformations à haute température.

CHAPITRE VI

Action de faibles quantités de magnésium sur les transformations allotropiques du cérium.

Les échantillons de cérium contenant de très petites quantités de magnésium possèdent, à basse température, des propriétés magnétiques notablement différentes de celles qui caractérisent le métal pur. Les anomalies observées m'ont conduite à rechercher l'influence du magnésium sur les transformations allotropiques du cérium. A cet effet, j'ai étudié, en fonction de la température, de 300° à 78° K et de 78° à 300° K, les propriétés magnétiques et dilatométriques de plusieurs alliages titrant de 0 à 1 o/o de magnésium (41).

A. Propriétés magnétiques. — 1° *Etat* γ. — Une série d'alliages titrant respectivement 0,21, 0,25, 0,45, 0,52, 0,6 et 1 o/o de

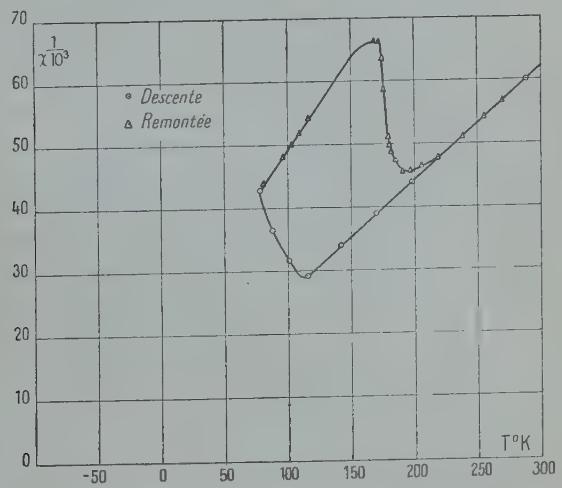


Fig. 24. — Alliage à 0,21 o/o de magnésium (trempé de 550° C à 20° C).

magnésium a été étudiée après trempe de 550° à 20° C (état γ du cérium) (1). Les résultats sont résumés aux tableaux XV, XVI et

(1) Ces mesures ont exigé un dosage très minutieux de la teneur en magnésium. On a vu au chapitre II comment le problème a été résolu grâce à l'emploi de la 8-hydroxyquinoléine.

XVII ; les figures 24 à 29 représentent les variations de $\frac{1}{\chi}$ en fonction de la température.

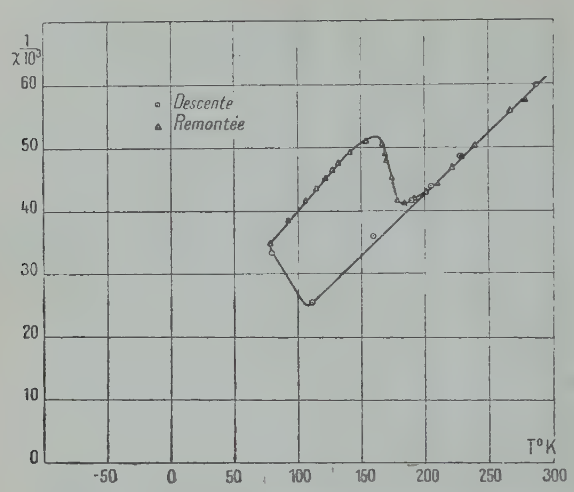


Fig. 25. — Alliage à 0,25 o/o de magnésium (après trempe et attente de 12 heures à 20° C).

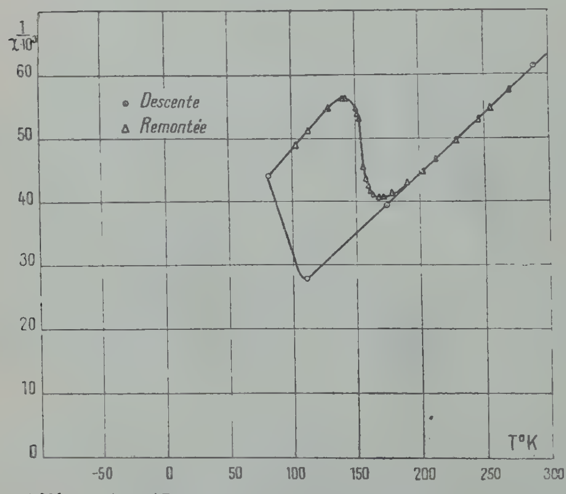


Fig. 26. — Alliage à 0,45 o/o de magnésium (trempé de 550° C à 20° C).

Tableau XV

Alliage à 0,21 o/o de Mg (trempé de 550° C à 20° C)			Alliage à 0,25 o/o de Mg (après trempe et attente de 12 heures à 20° C)			Alliage à 0,45 o/o de Mg (trempé de 550 °C à 20° C)		
T° K	$\chi \cdot 10^6$	$\frac{1}{\chi \cdot 10^3}$	T° K	$\chi \cdot 10^6$	$\frac{1}{\chi \cdot 10^3}$	T° K	$\chi \cdot 10^6$	$\frac{1}{\chi \cdot 10^3}$
Descente			Descente			Descente		
289	16,56	60,40	287	16,61	60,21	289	16,20	61,73
197,5	22.67	44,10	228	20,43	48,95	173	25,19	39,70
169,7	25,44	39,30	205	22,64	44,17	110	35,71	28,00
142	29,15	34,30	191	23,75	42,11	81	22,42	44,66
115	33,90	29,50	160	27,72	36,07	Remontée		
101	31,33	31,90	112,5	34,94	25,68	103	20,21	49,48
88,5	27,20	36,76	80,5	29,80	33,56	112	19,38	51,60
78,0	23,16	43,18	77,5	28,65	34,90	128,5	18,09	55,28
Remontée			Remontée			140	17,71	56,46
80,5	22,61	44,23	93	25,74	38,85	141	17,71	56,46
96	20,62	48,50	107	23,73	42,14	150	18,22	54,88
103	19.79	50,53	115	22,75	43,96	151,2	18,48	54,11
109	19,17	52,16	123	21,97	45,52	152,5	19,37	51,63
116	18,36	54,47	128	21,34	46,86	155,5	21,89	45,68
167,5	14,99	66,71	133,5	20,75	48,19	157	22,74	43,97
171	15,01	66,62	142	20,20	49,54	159	23,42	42,70
173,5	15,63	63,98	155	19,42	51,49	160,5	23,75	42,10
175	16,87	59,28	167	19,59	51,05	162	24,19	41,34
178,5	19,46	51,39	168,5	20,18	49,55	167	24,38	41,01
180	19,88	50,30	170	21,52	46,47	171	24,32	41,12
181	20,19	49,53	174	22,99	43,50	177,5	23,95	41,75
184,5	20,86	47,94	178	23,78	42,05	190	23,10	43,30
190	21,72	46,04	184	24,00	41,68	201,7	22,09	45,27
197	21,61	46,27	192	23,65	42,28	212,5	21,24	47,08
206,2	21,33	46,88	202	23,00	43,48	228,5	19,98	50,05
219	20,75	48,20	210	22,39	44,66	246	18,70	53,48
239	19,47	51,36	222,5	21,16	47,26	255,2	18,12	55,19
256,2	18,28	54,70	230	20,44	48,92	271,5	17,23	58,04
270,5	17,37	57,37	240,5	19,74	50,66			
			268	17,76	56,31			
			280	17,27	57,90			

Tableau XVI

Alliage à 0,52 o/o Mg (après préparation ; état γ)			Alliage à 0,52 o/o Mg (après traitement thermique ; état β)		
T° K	$\chi \cdot 10^6$	$\frac{1}{\chi \cdot 10^3}$	T° K	$\chi \cdot 10^6$	$\frac{1}{\chi \cdot 10^3}$
Descente			Descente		
287,7	16,88	59,95	286	17,18	58,19
225	20,88	47,90	220	21,60	46,30
210	22,12	45,21	194	24,40	40,98
193,5	23,74	42,12	167	27,48	36,39
158,7	27,72	36,07	148	30,11	33,21
149,5	29,11	34,35	135,5	32,41	30,85
140,5	30,16	33,16	115,5	36,14	27,67
130,5	31,77	31,48	95,5	40,28	24,83
120	33,41	29,93	82,5	44,72	22,36
113,2	34,94	28,62	78	46,29	21,60
103	35,87	27,88	Remontée		
100	34,38	29,09	87,5	41,69	23,99
80	28,83	34,69	102	39,01	25,64
78	24,03	41,60	111,5	37,05	26,99
Remontée			122,5	34,61	28,89
91	22,73	43,99	151	29,80	33,56
95	22,30	44,84	173	26,76	37,37
101	21,63	46,23	207	23,09	43,31
108	20,98	47,66	237,5	20,37	49,10
119	20,07	49,82	266	18,39	54,38
129,5	19,71	50,74			
136,5	19,98	50,05			
142	20,83	48,00			
148	24,62	40,62			
149	26,06	38,37			
154,2	26,69	37,47			
164	26,28	38,05			
172,5	25,68	38,94			
193	23,93	41,78			
232	20,25	49,39			
251,2	18,83	53,10			
265	17,95	55,72			

TABLEAU XVII

Alliage à 0,6 o/o Mg (après préparation ; partiellement transformé)			Alliage à 1 o/o Mg (trempé de 550° C à 20° C)		
T° K	$\chi . 10^6$	$\frac{1}{\chi . 10^3}$	T° K	$\chi . 10^6$	$\frac{1}{\chi . 10^3}$
Descente			Descente		
282,5	16,42	60,90	288,8	16,28	61,42
245,5	18,79	53,22	239,5	19,24	51,98
226,2	20,46	48,87	192,5	22,49	44,46
210	21,92	45,62	168,2	25,23	39,48
179	24,94	40,10	151,2	27,40	36,49
165	26,39	37,89	126	31,14	32,11
153,5	28,16	35,51	118,5	32,38	30,88
140	30,00	33,33	97	36,30	27,55
124	32,19	31,07	78	40,52	24,68
111	34,91	28,65	Remontée		
102	36,44	27,44	81	40,11	24,93
92,5	38,09	26,25	90	38,24	26,15
90,5	34,88	28,67	94	37,44	26,71
80,0	27,50	37,04	101,5	36,15	27,66
Remontée			104	35,52	28,15
84	26,38	37,91	112	33,95	29,45
90	25,74	38,85	114	33,63	29,73
104	24,13	41,44	130	30,66	32,61
108,5	23,77	42,07	145	28,32	35,31
115,5	22,97	43,53	161	26,22	38,14
124	23,00	43,48	174	24,75	40,39
130,5	23,48	42,59	184,5	23,67	42,25
135	25,37	39,41	221,5	20,35	49,14
139,5	26,95	37,10			
144,5	27,61	36,22			
152,7	27,41	36,48			
164	26,60	37,59			
178	25,23	39,63			
204	22,69	44,07			
230	20,47	48,85			
260,5	18,48	54,09			

L'introduction de 0,21 o/o de magnésium dans le cérium augmente considérablement l'amplitude du cycle magnétique caractérisant la transformation $\gamma \rightleftarrows \alpha$ (fig. 24 et 30). Les températures de transformation sont peu différentes de celles que l'on observe pour le cérium pur, mais la variation relative de $\frac{1}{\chi}$ à 110° K passe de 18 o/o (cérium pur) à 59 o/o (cérium + 0,21 o/o de magnésium). Pour des

teneurs plus élevées en magnésium (0,45, 0,52, 0,6 o/o), l'amplitude de l'anomalie magnétique diminue et les températures des transformations $\gamma \rightarrow \alpha$ et $\alpha \rightarrow \gamma$ sont progressivement abaissées vers les basses températures (fig. 26, 27, 28, 30, 31 ; tableau XVIII).

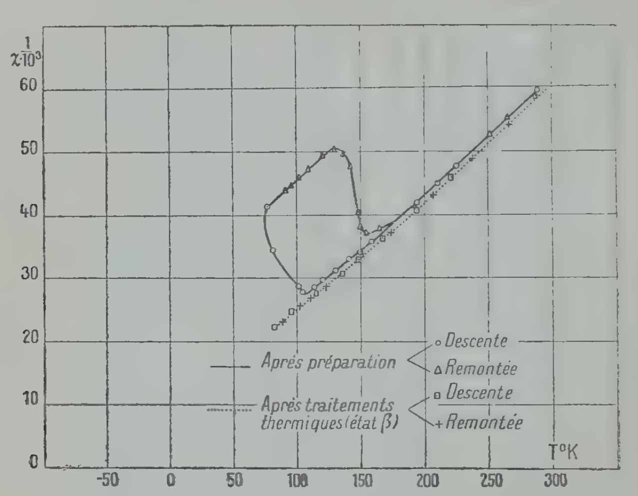


Fig. 27. — Alliage à 0,52 o/o de magnésium.

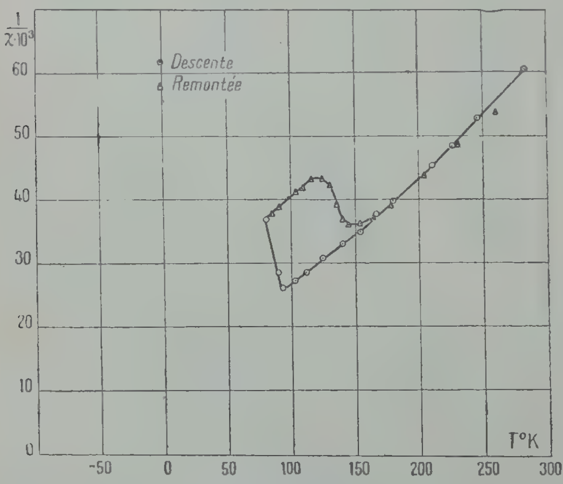


Fig. 28. — Alliage à 0,6 o/o de magnésium (après préparation ; partiellement transformé).

Pour 1 o/o de magnésium, la représentation en $\frac{1}{\chi}$ et T est une droite coudée (fig. 29 et 30).

On a vu au chapitre précédent que les alliages à teneur en magnésium plus élevée suivent, à basse température, la loi de Weiss.

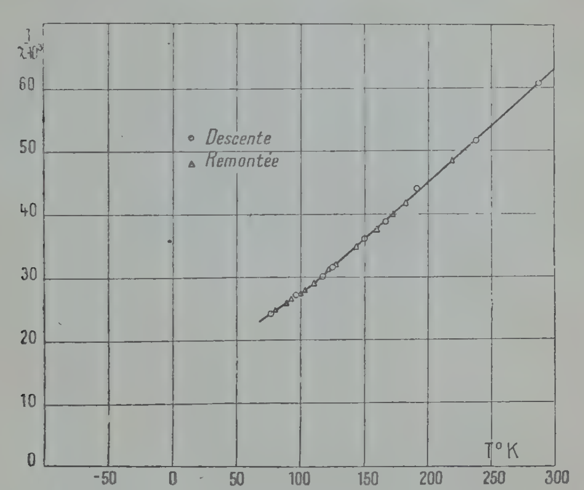


Fig. 29. — Alliage à 1 o/o de magnésium (trempé de 550° C à 20° C).

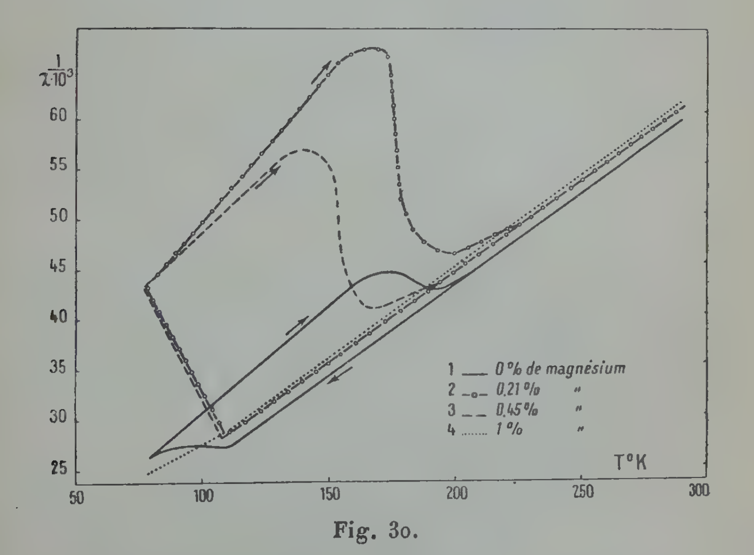


Fig. 30.

TABLEAU XVIII

o/o d'atomes de Mg	o/o en poids de Mg	Température de début de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$	Température de début de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$
0	0	110° K	173° K
1,2	0,21	110	170
1,45	0,25	110	166
2,6	0,45	107	140
3,0	0,52	105	130
3,5	0,60	94	120

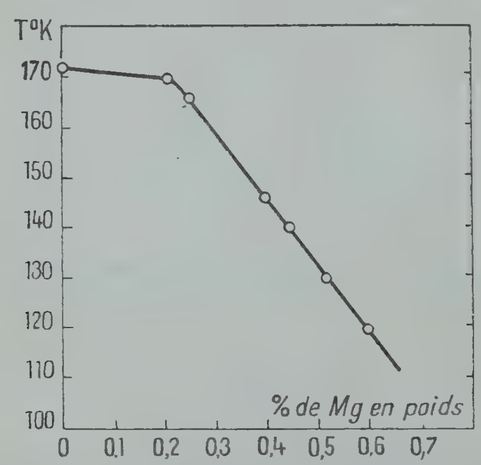


Fig. 31. — Variation de la température du maximum du cycle magnétique (début de la transformation $\alpha\gamma$) en fonction du titre en magnésium.

Les alliages étudiés immédiatement après trempe présentent les caractères que l'on vient de voir. Mais ils sont instables et, s'il s'écoule quelques heures entre la trempe et les mesures magnétiques, l'amplitude du phénomène observé diminue considérablement (fig. 25).

2° *Etat* β. — Les alliages refroidis lentement (état β du cérium) suivent la loi de Weiss (fig. 27) sans qu'aucune anomalie n'apparaisse à basse température (différence avec le cérium pur).

Lorsque les échantillons trempés ont séjourné deux ou trois jours à température ambiante, on obtient le même résultat. Le magnésium semble donc catalyser l'évolution $\gamma \rightarrow \beta$; celle-ci est d'autant plus rapide que la teneur en magnésium est plus élevée. Au delà de 1 o/o de magnésium, il est impossible d'obtenir, même par trempe énergique, l'état γ qui est caractérisé par la transformation $\gamma \rightleftarrows \alpha$.

B. Propriétés dilatométriques. — La détermination des allongements a été faite avec le dilatomètre mis au point par F. Trombe et M. Foëx (5)(p. 419). Deux alliages titrant respectivement 0,25 et 1 o/o de magnésium ont été étudiés, de 300° à 78° K et de 78° à 300° K, immédiatement après trempe (de 550° à 20° C).

Le résultat de ces mesures est indiqué au tableau XIX. Sur la

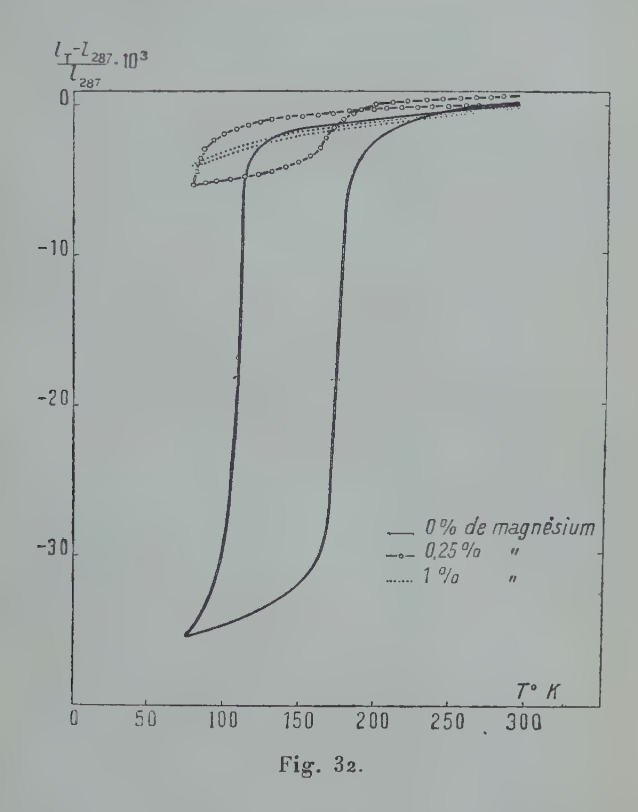


Fig. 32.

figure 32, j'ai porté, en ordonnées, les allongements relatifs à la longueur de l'échantillon à 287° K et, en abscisses, les températures absolues. On observe encore, pour un cérium contenant 0,25 o/o de magnésium, un cycle correspondant à la transformation $\gamma \rightleftarrows \alpha$. Mais *la contraction observée est beaucoup moins importante* (7 fois moins environ) *que celle qui caractérise le cérium pur.*

Le cérium contenant 1 o/o de magnésium présente une courbe régulière sans aucune anomalie de dilatation.

Une trace de magnésium suffit donc pour diminuer considérablement la contraction résultant du passage du cérium γ en cérium α. Dans l'état α, le cérium qui contient de petites quantités de magné-

TABLEAU XIX

Alliage à 0,25 o/o de Mg (trempé et étudié immédiatement)		Alliage à 1 o/o de Mg (trempé et étudié immédiatement)	
T° K	$\frac{l_T - l_{287}}{l_{287}} \times 10^3$	T° K	$\frac{l_T - l_{287}}{l_{287}} \times 10^3$
Descente		Descente	
287	0	287	0
233	0,21	255	0,47
197,5	0,29	222	0,80
170,5	0,65	212	0,95
167	0,80	189	1,25
144	0,94	182	1,37
128	1,0	168	1,54
117	1,38	163	1,60
102	1,81	150	1,84
100	1,88	135,5	2,14
97,5	2,03	123	2,44
96	2,10	115,5	2,61
94	2,17	104	2,88
87,5	2,25	99	3,09
86,5	2,90	92,5	3,33
83,5	3,40	85	3,63
81	4,35	81	3,74
79	5,22	Remontée	
Remontée		77,5	4,07
77,5	5,36	83,2	4,01
83,5	5,33	87	3,89
96	5,14	92	3,63
103,5	5,00	96,5	3,43
115	4,78	100	3,33
122	4,71	110,5	3,03
132	4,35	114	2,97
145,5	3,98	125	2,61
150	3,77	134	2,41
153,5	3,55	145	2,14
160	3,12	151,5	1,99
163,5	2,68	160	1,84
166	2,17	165,5	1,78
170,5	1,59	180	1,54
171	1,44	188,5	1,39
173	1,38	203,5	1,22
176	1,16	213	1,10
180	0,80	219	1,04
182	0,65	224	0,95
187,5	0,50	234,5	0,83
191	0,29	246	0,71
198	0,07	252,5	0,65
203	0	269	0,50
217	— 0,2		
244	— 0,3		
267	— 0,4		

sium semble avoir des propriétés nettement différentes de celles du cérium pur ; son coefficient d'aimantation ainsi que son coefficient de dilatation sont, pour une même température, notablement diminués.

Les mesures dilatométriques accusent également une évolution très rapide, à température ordinaire, de l'état γ vers l'état β.

C. Conclusions. — Ces études soulignent plusieurs faits importants :

1° *L'addition au cérium de traces de magnésium provoque une forte diminution du cycle de dilatation* ($\gamma\alpha$) *caractérisant le cérium pur.*

2° *Le cycle magnétique, au contraire, passe par un maximum pour environ 0,2 o/o de magnésium. L'anomalie constatée est beaucoup plus importante que celle qui correspond au cérium pur.* L'ampleur du phénomène observé sur ce métal est déjà grande pour une transformation de basse température. L'addition de 0,2 o/o de magnésium multiplie par trois environ la variation de χ constatée sur le cérium. Ce phénomène est purement paramagnétique. Aucune sensibilité au champ n'a été constatée.

3° *La présence de magnésium rend l'état γ instable.* A température ordinaire, une trace de magnésium suffit à rendre instable le cérium γ dont les propriétés évoluent rapidement vers celles de l'état β. Cette action est d'autant plus rapide que la teneur en magnésium est plus élevée. Quand celle-ci atteint 1 o/o, il n'est plus possible d'isoler l'état γ; seule la variété β existe alors.

Ce phénomène est sans doute dû à l'analogie des réseaux cristallins du magnésium et du cérium β.

Le magnésium [1] a une structure hexagonale compacte, avec les constantes réticulaires suivantes :

$$a = 3{,}3022\ \mathring{A}; \qquad c = 5{,}1991\ \mathring{A} \qquad \text{et} \qquad \frac{c}{a} = 1{,}623.$$

D'après les travaux de F. Trombe et M. Foëx (5), la variété β correspondrait au cérium hexagonal compact étudié aux rayons X par Hull (43) : $a = 3{,}65\ \mathring{A}$, $c = 5{,}91\ \mathring{A}$, $\frac{c}{a} = 1{,}62$ et la variété γ au cérium cubique à face centrée : $a = 5{,}149\ \mathring{A}$. Les paramètres des mailles élémentaires du magnésium et du cérium β sont donc assez voisins pour qu'une trace de magnésium suffise à catalyser la transformation du réseau cubique (γ) en réseau hexagonal (β).

Cette action catalytique dépend également du rapport entre les volumes atomiques des deux éléments. F. Trombe et M. Foëx (44) ont montré que les métaux dont les volumes atomiques sont relativement

[1] Magnésium très pur, sublimé sous vide, étudié par Stenzel et Weerts (42).

voisins de celui du cérium (V. A. 20,8) facilitent la transformation $\gamma \rightarrow \beta$; tels sont le calcium (V. A. 26) et le magnésium (V. A. 14). Le fer (V. A. 7,1) et l'aluminium (V. A. 10) ne paraissent pas avoir une action sensible. De plus, remarquons que *les structures de ces deux derniers métaux sont cubiques.*

En résumé, *l'évolution, à température ordinaire, de l'état* γ *vers l'état* β *sous l'influence de différents métaux semble dépendre* :

1° de la similitude des structures cristallines;

2° du rapport entre les volumes atomiques.

Tout métal ayant un réseau hexagonal compact favorisera l'état β aux dépens de γ, pourvu que ses paramètres ne diffèrent pas trop de ceux du cérium.

A ce sujet, l'étude de l'influence de traces de béryllium, de zinc, de cadmium (tous trois hexagonaux) serait à entreprendre.

Le calcium, qui favorise, mais à un degré moindre que le magnésium, l'évolution $\gamma \rightarrow \beta$, possède deux états allotropiques : α, cubique centré, stable à température ordinaire ($a = 5{,}56$ Å) et β hexagonal ($a = 3{,}98$ Å, $c = 6{,}52$ Å et $\frac{c}{a} = 1{,}639$) stable au-dessus de 450° C (45). L'action de la structure cristalline est ici plus complexe. Il se peut que la trempe, favorisant le calcium β hexagonal, puisse faire naître des germes de cérium β.

CHAPITRE VII

Les propriétés magnétiques des alliages et le diagramme d'équilibre.

1. Travaux antérieurs. — Les relations qui existent entre le diagramme d'équilibre et les propriétés magnétiques d'alliages dia ou faiblement paramagnétiques ont fait l'objet de nombreuses publications. Citons celle de Dupuy (46) sur les alliages Sb.Ag, Pb.Sn et Al.Zn. Les conclusions de cette recherche sont les suivantes : En fonction du titre, « la susceptibilité varie linéairement lorsqu'il y a simple mélange de deux constituants, les composés définis se comportant comme des corps ayant une susceptibilité propre ; cette variation se produit suivant une courbe quelconque lorsqu'il y a solution solide ».

Les Japonais ont effectué de nombreux travaux sur cette question ; Honda (47) (48), Endo (48) (49) (50), Sone (47) et Shimizu (51) ont étudié toute une série d'alliages binaires. Leurs conclusions sont tout à fait analogues à celles de Dupuy. Cependant Shimizu a remarqué que certaines valeurs extrêmes de χ trouvées pour des composés définis sont dues aux gaz dissous. D'où la nécessité du recuit sous vide avant toute mesure.

Citons encore les recherches de Smith (52), de Stephens et Evans (53), de Seemann (54) (55), de Vogt (55) (56) et de Kusmann, auteur d'un exposé d'ensemble sur la question (57).

L'excellent accord qui existe entre ces différentes études permet de conclure que les phases indiquées par le diagramme d'état des alliages binaires sont mises en évidence sur la courbe représentant, en fonction du titre, les variations de la susceptibilité magnétique χ, suivant les règles ci-après :

1° *Dans le domaine de deux phases insolubles, la susceptibilité suit une loi additive ; sa variation est linéaire.*

2° *Dans les solutions solides, il apparaît des écarts en rapport avec le degré de miscibilité ; la courbe susceptibilité-concentration est une ligne plus ou moins incurvée.*

Lorsqu'un métal A est faiblement soluble dans un métal B, la susceptibilité du métal B varie, dans tout le domaine de la solution solide, beaucoup plus rapidement que ne l'impliquerait la règle des mélanges. Cette variation peut donc servir à déterminer l'existence et l'étendue en concentration de la solution solide.

3° *Les composés définis possèdent une susceptibilité propre ; la limite d'une solution solide et chaque combinaison définie sont indiquées par un changement de direction, un maximum ou un minimum, sur la courbe des χ.*

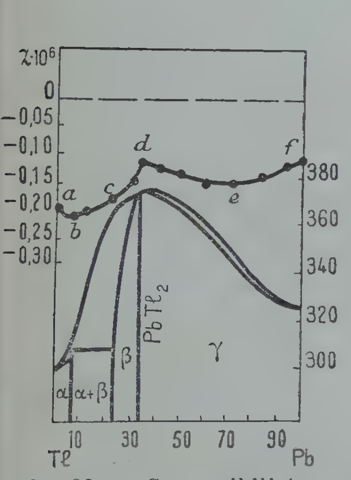


Fig. 33. — Susceptibilité magnétique et diagramme d'équilibre des alliages thallium-plomb.

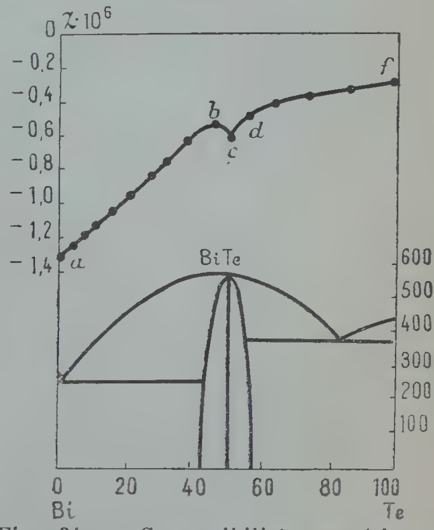


Fig. 34. — Susceptibilité magnétique et diagramme d'équilibre des alliages bismuth-tellure.

J'ai reproduit, à titre d'exemple, la courbe donnant la susceptibilité des alliages Tl. Pb (fig. 33) due à Endo (49) et celle des alliages Bi. Te (fig. 34) établie par Shimizu (51).

Les alliages qui possèdent un paramagnétisme variable avec la température n'ont pas été étudiés systématiquement. Seuls les composés définis et certaines solutions solides ont fait l'objet de mesures et de calculs précis. Telles l'étude de quelques siliciures par G. Foëx (58) et celle de C. Manders (59) sur un certain nombre de solutions solides à base de nickel.

II. — Alliages cérium-magnésium. — Les auteurs précédents ont effectué leurs déterminations de susceptibilité à température ordinaire. Les alliages étudiés possédant un diamagnétisme ou un faible paramagnétisme indépendant de la température, le diagramme établi aurait été sensiblement le même pour d'autres températures.

Au contraire, l'existence d'un paramagnétisme obéissant à la loi de Weiss donne la possibilité de déterminer plusieurs courbes différentes $\chi = f(c)$, suivant la température choisie. A basse température, la valeur de la susceptibilité étant fortement exaltée, il est vraisemblable que l'ampleur de certains phénomènes peu visibles à température ordinaire (changements de direction, maximum ou minimum peu accentués), du fait qu'ils sont de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience, sera considérablement augmentée.

On a vu que, pour les alliages cérium-magnésium, la courbe de la susceptibilité en fonction de la concentration (fig. 8) indique les composés du cérium et du magnésium de façon beaucoup plus nette à 78° K qu'à 288° K. En particulier, le composé CeMg, à peine visible sur la courbe établie à température ordinaire, est caractérisé, à basse température, par un maximum très accentué.

D'autre part, l'étude thermomagnétique des alliages cérium-magnésium a permis de déterminer, pour chaque titre, outre le coefficient d'aimantation χ, le point de Curie paramagnétique θ, la constante de Curie C et le moment σ. Les variations de ces différentes grandeurs avec la concentration ont été étudiées au cours des chapitres précédents. Elles permettent d'établir, à une température donnée, le tableau des phases en présence selon les observations suivantes :

1° *Les composés définis* $CeMg_9$, $CeMg_3$ *et* CeMg *sont indiqués :*

sur la courbe coefficient d'aimantation-concentration :

a) à 78° K par un changement de direction pour $CeMg_9$ et $CeMg_3$, par un maximum pour CeMg,

b) à 288° K par un coude peu accentué pour les trois composés ;

sur la courbe point de Curie-concentration :

par un changement très net de direction ($CeMg_9$), un minimum ($CeMg_3$), un maximum (CeMg) ;

sur les courbes constante de Curie-concentration et moment-concentration :

par un changement de direction pour CeMg ; $CeMg_9$ et $CeMg_3$ sont à peine marqués.

On voit donc que la variation la plus caractéristique est celle des points de Curie θ ; chaque composé est individualisé par une température θ qui lui est propre. C et σ présentent des transitions moins nettes. Les constantes des composés $CeMg_9$, $CeMg_3$ et CeMg, déterminées exactement à partir de ces courbes sont reportées au tableau XX.

TABLEAU XX

Composé	χ 10⁶ c. g. s. à 288° K	χ 10⁶ c. g. s. à 78° K	θ° K	C. 10⁴ c. g. s.	σ μ Weiss	σ_m μ Weiss	Densité
$CeMg_9$	8,0	26,2	— 14°5	25	8,35	0,85	2,42
$CeMg_3$	11,5	30,7	— 46°	39	10,4	2,65	3,32
CeMg	15,4	53,5	— 6°	45	11,1	5,6	4,57

2° *La limite de solubilité de* CeMg *dans* $CeMg_3$ se voit, sur toutes les courbes nommées ci-dessus, à un changement de direction.

3° *La limite de stabilité de l'état γ du cérium* est marquée aussi sur la plupart des courbes par une coude très net.

4° *Le mélange de deux constituants insolubles* (Mg + $CeMg_9$; $CeMg_9$ + $CeMg_3$; $CeMg_3$ + solution solide ; CeMg + Ce) est caractérisé :

a) *courbes coefficient d'aimantation-concentration* et *point de Curie-concentration :*

par une variation linéaire,

b) *courbes constante de Curie-concentration* et *moment-concentration :*

par une variation linéaire ($CeMg_3$ + solution solide ; CeMg + Ce) ou légèrement incurvée (Mg + $CeMg_9$; $CeMg_9$ + $CeMg_3$).

5° *La solution solide de* CeMg *dans* $CeMg_3$ se trouve mise en évidence :

sur les courbes coefficient d'aimantation-concentration et *point de Curie-concentration :*

par une ligne incurvée présentant un point singulier pour environ 79 o/o de cérium,

sur les courbes constante de Curie-concentration et *moment-concentration :*

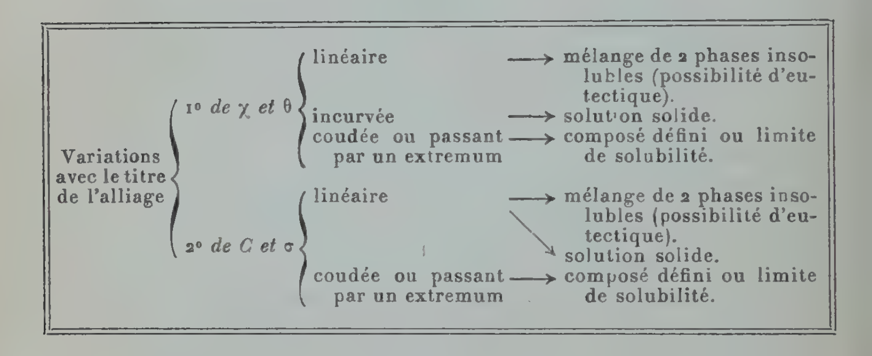
par une ligne droite.

6° *Les mélanges eutectiques*, qui ne possèdent pas de propriétés magnétiques différentes de celles d'un mélange mécanique, ne sont indiqués sur aucune des courbes.

7° *Les transformations en phase solide* (dans le domaine de solubilité de CeMg dans $CeMg_3$) se trouvent décelées grâce à une variation sensible du coefficient d'aimantation et du point de Curie paramagnétique (C et σ restent constants).

L'ensemble de ces variations est résumé au tableau XXI.

Tableau XXI



RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

L'ensemble des résultats obtenus peut être résumé de la façon suivante :

1° La préparation des alliages cérium-magnésium a été effectuée suivant plusieurs méthodes dont les avantages et les inconvénients ont été discutés.

a) *A partir des métaux constituants*, les alliages peuvent être fondus sous flux ou dans une atmosphère d'argon pur.

La fusion sous flux, très rapide, donne lieu à une perte importante de cérium par dispersion ; les lingots obtenus sont difficilement homogènes. Toutefois, l'alliage ne comporte pas d'impuretés provenant du flux, si celui-ci est *à base de sels de calcium*.

La fusion en atmosphère d'argon pur permet la récupération intégrale du métal rare introduit si le support de l'alliage est constitué par un lit de magnésie pulvérulente. Les échantillons ainsi élaborés sont très purs et parfaitement homogènes.

b) *Le déplacement du chlorure de cérium par le magnésium* donne des alliages titrant, dans les meilleures conditions opératoires, 10 o/o de métal rare.

L'enrichissement en cérium s'obtient par distillation progressive du magnésium en atmosphère d'argon pur. Ce procédé ne donne pas des alliages aussi purs que précédemment, les impuretés non volatiles se concentrant dans l'alliage qui forme le résidu de la distillation ; il a le gros avantage de supprimer l'isolement préalable du cérium métallique et de mettre en œuvre une quantité d'alliage relativement faible. On réalise ainsi une économie appréciable de métal rare.

2° LE CÉRIUM EST DOSÉ A L'ÉTAT DE BIOXYDE, LE MAGNÉSIUM SOUS FORME DE PYROPHOSPHATE. — Dans les alliages très riches en cérium, la détermination précise du titre en magnésium, nécessaire du fait des anomalies magnétiques observées, est réalisée grâce à l'emploi de la 8-hydroxyquinoléine.

3° LA DENSITÉ DES ALLIAGES VARIE RÉGULIÈREMENT DU MAGNÉSIUM AU CÉRIUM, suivant une courbe d'allure hyperbolique, sans révéler la présence des composés définis.

Les alliages riches en magnésium restent très légers jusqu'à concurrence de 30 o/o de métal rare ; résultat qui suggère un emploi possible de ces alliages dans les constructions métalliques légères. Au contraire, la densité varie très rapidement au voisinage du cérium pur ; sa mesure donne alors une détermination quantitative du magnésium dans le cérium.

4° L'ÉTUDE MAGNÉTIQUE DU CÉRIUM ET DU MAGNÉSIUM PURS SOULIGNE LA NÉCESSITÉ D'ÉLIMINER TOTALEMENT LE FER DE CES MÉTAUX CONSTITUANTS. — En effet, les propriétés paramagnétiques du cérium ne sont pas très fortement modifiées, à température ordinaire, par la présence de proportions notables de fer (1,2 o/o) ; mais, au cours de la préparation des alliages, ce dernier élément est précipité par le magnésium dans lequel il est insoluble.

Il en résulte qu'une trace de fer, qui, à température ordinaire, modifie peu les propriétés magnétiques du cérium, suffit pour que l'on puisse constater sur les alliages cérium-magnésium des phénomènes de saturation importants. J'ai pu établir que *ces propriétés ferromagnétiques*, constatées par Haughton et Schofield, *sont intégralement dues au fer précipité dans l'alliage.*

5° LES ALLIAGES CÉRIUM-MAGNÉSIUM SONT PUREMENT PARAMAGNÉTIQUES, quelle que soit leur concentration, aussi bien à température ordinaire qu'au point d'ébullition de l'azote liquide.

6° LA VARIATION DU COEFFICIENT D'AIMANTATION AVEC LE TITRE EN CÉRIUM MET EN ÉVIDENCE LES COMPOSÉS DÉFINIS ET LE DOMAINE DE SOLUTION SOLIDE INDIQUÉS PAR VOGEL. — Aux basses températures, les alliages, qui suivent la loi de Weiss, possèdent un coefficient d'aimantation élevé. De ce fait, les singularités de la variation de χ (changement de direction, extremum) sont amplifiées considérablement à basse température. *Certaines irrégularités de la courbe* $\chi = f(c)$, *qui pourraient passer inaperçues à 288° K, parce qu'elles sont de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience, sont importantes à 78° K et mettent en évidence, sans ambiguïté possible, l'existence des combinaisons définies.* En particulier, le composé CeMg, à peine marqué sur la courbe à température ordinaire, est indiqué à 78° K, par un maximum très accentué.

7° J'AI ÉTUDIÉ, D'UNE FAÇON SYSTÉMATIQUE, LES PROPRIÉTÉS THERMOMAGNÉTIQUES DES ALLIAGES TITRANT DE 0 A 99 0/0 DE CÉRIUM.

a) *De 78° à 300° K, les alliages obéissent à la loi de Weiss* $\chi(T - \theta) = C$. — Cependant, les alliages riches en magnésium présentent une anomalie due au magnésium libre. Les courbes de variation de C, σ et surtout θ en fonction du titre en cérium possèdent des points singuliers qui correspondent aux différentes phases du diagramme d'équilibre. Le moment magnétique moyen varie, en fonction du titre atomique, suivant deux droites qui se coupent à la concentration du composé CeMg. *Lorsque les alliages sont formés par le mélange de deux constituants insolubles l'un dans l'autre à l'état solide* ($Mg + CeMg_9$, $CeMg_3 + CeMg_9$; $CeMg + Ce$), *il existe une relation linéaire entre* θ *et* C ; les droites en $\frac{1}{\chi}$ sont alors concourantes.

b) *De 300° à 780° K, les alliages riches en cérium ne suivent pas la loi de Weiss.* — Entre 77 et 85 o/o de cérium, les courbes en $\frac{1}{\chi}$ et T ne sont pas réversibles et présentent un point d'inflexion qui évolue avec la teneur en cérium. *La solution solide de* CeMg *dans* $CeMg_3$ *subit donc par recuit une transformation importante* et les propriétés des alliages recuits diffèrent notablement de celles des alliages trempés.

Entre 85 et 99 o/o de cérium, les courbes en $\frac{1}{\chi}$ et T des alliages trempés sont légèrement incurvées et réversibles sans que l'on note de réaction en phase solide. Ces courbes semblent indiquer que la solubilité du cérium dans CeMg, à peu près nulle à 288° K, augmente légèrement à mesure que l'on élève la température.

8° LES DOMAINES D'EXISTENCE DES ÉTATS ALLOTROPIQUES DU CÉRIUM SONT FORTEMENT MODIFIÉS PAR LA PRÉSENCE DE FAIBLES QUANTITÉS DE MAGNÉSIUM.

A température ordinaire, l'état γ devient instable et l'évolution $\gamma \rightarrow \beta$ est d'autant plus rapide que la teneur en magnésium est plus élevée.

Lorsque la teneur en magnésium est supérieure à 1 o/o, seul le cérium β, dont le réseau hexagonal a des paramètres voisins de ceux du magnésium, reste stable.

A basse température, les propriétés qui permettent de définir l'état γ n'évoluent pas dans le même sens. Tandis que *le cycle de dilatation* caractérisant la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ *diminue progressivement, le cycle magnétique passe par un maximum*, pour environ 0,2 o/o de magnésium. Ce dernier phénomène, de grande ampleur, reste inexpliqué.

9° LES MESURES THERMOMAGNÉTIQUES PERMETTENT DE DÉTERMINER LA NATURE DES DIFFÉRENTES PHASES EN PRÉSENCE : la solution solide de CeMg dans $CeMg_3$ et les composés $CeMg_9$, $CeMg_3$, CeMg.

On peut penser qu'il en serait de même pour d'autres alliages paramagnétiques obéissant à la loi de Weiss. La connaissance des courbes de variation, avec le titre, des différentes grandeurs magnétiques (en particulier celle de θ et celle de χ à basse température) ainsi que les relations qui existent entre θ et C suffiraient pour établir le diagramme d'état.

(Travail effectué au Laboratoire des Hautes Températures et des Terres Rares, de l'Institut de Chimie de Paris).

BIBLIOGRAPHIE

1. F. TROMBE. — *C. R.*, **198** (1934), 1591.
2. F. TROMBE. — *C. R.*, **219** (1944), 96.
3. Ch. HENRY LA BLANCHETAIS. — *C. R.*, **220** (1945), 392.
4. F. TROMBE et M. FOEX. — *C. R.*, **217** (1943), 501.
5. F. TROMBE et M. FOEX. — *Ann. de Chimie* [11], **19** (1944), 417-445.
6. M. FOEX. — *C. R.*, **219** (1944), 117.
7. HAUGHTON et SCHOFIELD. — *J. Inst. of Metals*, **60** (1937), n° 1, 339.
8. VOGEL. — *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **91** (1915), 277.
9. GUERTLER. — *Metallographie*, Berlin **1**, 2e partie (1921).
10. MUTHMANN et BECK. — *Lieb. Ann.*, **331** (1908), 46-57.
11. B. F., n° 858 371 ; — B. F., n° 489 155 ; — B. All., n° 342 586, 15 avril 1929 ; — B. F., n° 858 372.
12. B. F., n° 692 240.
13. Ch. HENRY LA BLANCHETAIS. — *C. R.*, **220** (1945), 313.
14. F. TROMBE. — *C. R.*, **215** (1942), 539.
15. M. TROMBE. — *C. R.*, **216** (1943), 888.
16. F. TROMBE et F. MAHN. — *Ann. de Chimie*, **19** (1944), 348.

17. Neumann et Richter. — *Z. Elektrochemie*, **31** (1925), 296-304.
18. F. Trombe. — *Ann. de Chimie* [11], **6** (1936), 1 à 114.
19. F. Trombe et F. Mahn. — *C. R.*, **217** (1943), 603.
20. F. Trombe et F. Mahn. — *C. R.*, **220** (1945), 778.
21. Hopkins et Williams Ltd. — *Organic Reagents for Metals*, London, E. C. 1. (1944).
22. Biltz et Pieper. — *Z. Anorg. Chem.*, **134** (1924), 23.
23. Rossi et Iandelli. — *Atti Acad. Lincei*, **19** (1934), 415.
24. Nowotny. — *Z. für Metallkunde*, cahier 11, novembre 1942.
25. F. Laves. — *Naturwissenschaften*, **31** (1943), 96.
26. L. Guillet. — *Rev. Métall.*, **19** (1922), 362.
27. A. Portevin. — *Bull. Soc. Ing. Civils* [8], **76** (1923), 486.
28. J. C. Mc Donald. — Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. *Inst. Metals Div.*, Tech. Pub., n° 1 247 (1940), 3 pp.
29. Foex et Forrer. — *J. de Phys.* [6], **7** (1926), 180.
30. W. Klemm et H. Bommer. — *Z. Anorg. Chem.*, **231** (1937), 163.
31. L. F. Wereschtschagin, L. W. Schunikof et B. G. Lazarew. — *Phys. Z. Sowjetunion*, **10** (1936), 6:8.
32. C. Starr et A. R. Kaufmann. — *Phys. Rev.*, **58** (1940), 657.
33. Honda. — *Ann. Phys. Lpz* [4], **32** (1910), 1044.
34. A. E. van Arkel. — *Reine Metalle.* Berlin (1939), 123.
35. F. Mahn. — *C. R.*, **218** (1944), 509.
36. G. Foex. — *Mémorial des sciences physiques*, fascicule 27 (1935).
37. P. Collet et G. Foex. — *J. Phys. Rad.* [7], **2** (1931), 290.
38. G. Foex. — *Ann. de Phys.* [9], **16** (1921), 174.
39. Fahlenbrach. — *Ann. der Phys.*, **14** (1932), 524.
40. Boulle. — Exposé d'actualité à la Société Chimique (8 janvier 1943).
41. F. Mahn. — *C. R.*, **223** (1946), 78-79.
42. Stenzel et Weerts. — *Z. Kristallogr.*, Bd **84** (1933), 39.
43. A. W. Hull. — *Phys. Rev.*, **18** (1921), 88.
44. F. Trombe et M. Foex. — *C. R.*, **223** (1946), 949.
45. Erbert, Hartmann et Peisker. — *Z. Anorg. Chem.*, **213** (1933), 126.
46. E. L. Dupuy. — *C. R.*, **158** (1914), 793.
47. Honda et Sone. *Sci. Repts Tohoku Imp. Univers.*, **2** (1913), 1.
48. Honda et Endo. — *J. Inst. Metals*, vol. XXXVIII, n° 1, (1927), 29.
49. H. Endo. — *Sci. Repts Tohoku Imp. Univers.*, **14** (1925), 479-512.
50. H. Endo. — *Sci. Repts Tohoku Imp. Univers.*, **16** (1927), 201-234.
51. Shimizu. — *Sci. Repts Tohoku Imp. Univers.*, **21** (1932), 826-850.
52. Smith. — *J. Franklin Inst.*, **192** (1921), 69 et 157.
53. Stephens et Evans. — *Phil. Mag.*, **22** (1936), 435-445.
54. Seeman. — *Z. Metallk.*, **24** (1932), 299.
55. Seemann et Vogt. — *Ann. Physik*, **2** (1929), 976.
56. Vogt. — *Ann. Physik*, **14** (1932), 1.
57. Kusmann. — *Z. Metallk.*, **25** (1933), 259-266.
58. G. Foex. — *J. Phys. et le Radium* [VII], IX, n° 1 (1938), 37-43.
59. C. Manders. — *Ann. de Physique* [11], **5** (1936), 167-231.

LUMINESCENCE DES SULFURES DE ZINC-CADMIUM, TRANSITIONS ÉLECTRONIQUES SANS ÉMISSION DE LUMIÈRE, CHOCS MULTIPLES

Par CH. PEYROU

Ingénieur des Manufactures de l'Etat

SOMMAIRE. — PREMIÈRE PARTIE. — Parmi tous les corps solides luminescents connus, la place des sulfures et principalement des sulfures de zinc et de zinc-cadmium est particulièrement importante, spécialement au point de vue de nos connaissances sur le mécanisme physique de l'émission luminescente et la structure des corps solides. Il est possible, en effet, de les préparer dans de bonnes conditions, tant au point de vue de la pureté que de leur état cristallin, et leurs propriétés principales dépendent de facteurs relativement bien connus. L'influence du mode de préparation, quoique grande, n'est pas telle qu'elle rende toute systématique impossible. Pour toutes ces raisons, ils ont donné lieu à de nombreuses études, et on connaît sur eux un grand nombre de faits expérimentaux bien établis.

Une particularité importante de la plupart des solides anorganiques luminescents est que leur rendement quantique, quoique très bon, est rarement égal à 1. Il faut donc admettre l'existence de pertes dans lesquelles toute l'énergie d'excitation d'un électron se transforme en chaleur. Or, la plupart des modèles imaginés pour rendre compte des phénomènes de la luminescence ne peuvent expliquer ces phénomènes. Il faut en effet imaginer un mécanisme qui fasse perdre en un seul acte à un électron une énergie de plusieurs volts. Plusieurs théories ont été imaginées pour expliquer ces faits sans qu'aucune paraisse entièrement satisfaisante.

En particulier, une explication plausible des transitions sans émission a été avancée par Möglich et Rompe, sous la forme d'une théorie des chocs multiples de l'électron avec le réseau cristallin. La probabilité d'une telle transition dépendra alors de la température suivant une loi déterminée, de la forme $(T)^a$.

DEUXIÈME PARTIE. — Les expériences que nous avons faites sur la variation de l'intensité de la luminescence de nombreux sulfures de zinc-cadmium en fonction de la température sont décrites ensuite. Les transitions sans émission sont étudiées par la variation de la luminescence entre

+ 20° et — 180° sous excitation monochromatique constante. Les substances d'étude étaient quatre sulfures des zinc-cadmium à 0 o/o, 30 o/o, 50 o/o et 70 o/o de cadmium sans activateur étranger. Il y avait trois séries de ces quatre sulfures, chaque série correspondant à un mode de préparation déterminé. On a utilisé six longueurs d'onde d'excitation.

On montre que, une haute température de calcination du sulfure au moment de sa préparation, une forte teneur en cadmium et une courte longueur d'onde d'excitation augmentent la probabilité des transitions sans émission. Tous ces effets sont en accord qualitatif avec la théorie des chocs multiples. On étudie ensuite l'effet Riehl (effet de variation du rendement quantique quand l'intensité d'excitation varie), particulièrement aux très faibles intensités où il devient très important. On montre qu'on peut très bien interpréter cet effet en admettant que les transitions sans émission ont un caractère « monomoléculaire ». On constate expérimentalement que l'effet Riehl disparaît aux basses températures quand il n'y a plus de transition sans émission.

Troisième partie. — Dans la troisième partie, on fait un calcul théorique plus complet de l'effet Riehl, en tenant compte du coefficient d'absorption de la lumière d'excitation. On peut alors calculer la probabilité de transition sans émission et vérifier que celle-ci varie avec la température en suivant à peu près une loi en $(T)^a$ avec $9 < a < 13$, alors que l'exposant théorique $\frac{\Delta E}{h\nu}$ devrait être plus grand que 50. On conclut que le caractère trop schématique de la théorie (cas du cristal idéal) peut être rendu en partie responsable des désaccords avec l'expérience.

PREMIÈRE PARTIE

A. — PROPRIÉTÉS PRINCIPALES DES SULFURES DE ZINC-CADMIUM LUMINESCENTS

Dans cette partie, il ne s'agit pas d'exposer tous les faits expérimentaux, mais seulement ceux dont la connaissance est nécessaire pour cet exposé et auxquels on se référera constamment. En particulier, nous ne parlerons pas du sulfure de zinc activé au manganèse, dont les propriétés luminescentes diffèrent notablement de celles des autres sulfures.

Le zinc et le cadmium peuvent former avec le soufre des cristaux mixtes de sulfure de zinc-cadmium répondant à la formule ZnCdS. La teneur en cadmium peut prendre toutes les valeurs de 0 à 100 o/o. Ces cristaux sont connus sous deux formes cristallines : Sphalerite et Wurtzite. La présence de cadmium favorise la cristallisation en

Wurtzite aux basses températures, alors que pour le ZnS cette forme n'apparaît qu'au-dessus de 1 000°.

De tels sulfures, préparés par voie humide ne sont nullement luminescents, ils ne le deviennent qu'après une calcination prolongée au-dessus de 800°. En général, on ajoute au sulfure un fondant (halogénure alcalin) qu'on fait disparaître ensuite au lavage. Mais ce fondant n'est pas indispensable. On ajoute aussi un activateur sous la forme de traces de cuivre ou d'argent. Le spectre de la luminescence dépend essentiellement de cet activateur, qui agit à des concentrations extrêmement faibles. On voit apparaître le spectre caractéristique d'un activateur pour des concentrations inférieures à 10^{-5} et il y a une concentration optimum aux environs de 10^{-4}, un excès d'impureté activatrice nuisant au rendement de la luminescence. On admet que l'activateur ne prend pas la place du zinc ou du cadmium, mais vient occuper des espaces interstitiels dans le réseau cristallin, ou bien encore qu'il sert de base à la formation d'un ion complexe photosensible.

On a préparé des sulfures de zinc-cadmium sans activateur qui présentent une très belle luminescence. Celle-ci présentant exactement les mêmes propriétés générales que celle provoquée par le cuivre ou l'argent, on suppose qu'elle résulte de la présence d'un léger excès d'atomes métalliques (zinc ou cadmium) n'appartenant pas au réseau cristallin et qui jouent un rôle d'activateur analogue à celui du cuivre ou de l'argent. La bande d'émission de ces sulfures, à activation propre, est unique, par contre un sulfure avec activateur étranger montrera presque toujours, en plus, l'émission du sulfure sans activateur. Par exemple, en forçant un peu la concentration en cuivre, on peut préparer du sulfure de zinc ne présentant que l'émission verte du cuivre, mais si on abaisse la température, on voit généralement réapparaître l'émission bleue du sulfure de zinc pur.

Absorption et émission. — Les sulfures de zinc-cadmium présentent une bande d'absorption très large, s'étendant très loin dans le domaine de l'ultraviolet. L'absorption est à peu près la même pour toutes les longueurs d'ondes de cette bande. Celle-ci a, du côté des grandes longueurs d'ondes, une limite très nette, après laquelle l'absorption est beaucoup plus faible et diminue jusqu'à devenir nulle, constituant une espèce de queue d'absorption (absorption tail). Dans la bande principale, le coefficient d'absorption est très grand, de l'ordre de 10^4 mm^{-1}. C'est l'absorption du réseau cristallin lui-même. Par contre, on admet que l'absorption résiduelle de plus grande longueur d'onde est due à la présence de défauts dans le cristal. Il est certain qu'elle est renforcée par la présence d'activateur, mais comme c'est un phénomène commun à la plupart des cristaux, on admet que cette absorption résulte également de défauts autres

que la présence d'atomes étrangers. Le coefficient d'absorption correspondant est, en moyenne, 1 000 fois plus faible que dans la bande principale.

Quand la teneur en cadmium augmente, la limite d'absorption principale se déplace régulièrement vers les grandes longueurs d'ondes passant de 3 350 Å pour le ZnS pur à 5 165 Å pour le CdS. Il s'agit là d'un déplacement véritable d'une bande unique et non d'un mécanisme de concurrence entre deux bandes d'absorption distinctes (¹). A basse température, cette limite de l'absorption principale se déplace vers les courtes longueurs d'onde d'environ 50 Å.

La figure (1) montre schématiquement la bande d'absorption et les bandes d'émission du sulfure de zinc pur.

Dans un sulfure déterminé, chaque activateur possède une bande d'émission caractéristique. La répartition spectrale de l'intensité dans chaque bande affecte en gros la forme d'une courbe de Gauss et, à part un rétrécissement des bandes, les basses températures ne font apparaître aucune structure. Les bandes d'émission se déplacent régulièrement vers les grandes longueurs d'onde quand on augmente la teneur en cadmium (²). Elles suivent ainsi fidèlement le déplacement de l'absorption. La bande de l'argent par exemple se déplace du bleu violet pour le ZnS pur, jusqu'au rouge sombre pour CdS.

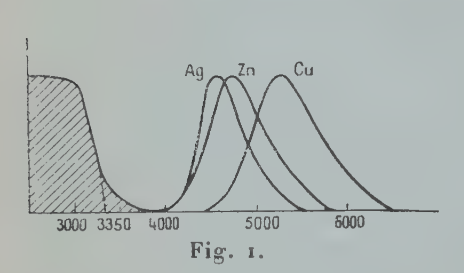


Fig. 1.

On peut distinguer deux types d'émission, la luminescence brève et la phosphorescence. Le spectre de ces deux émissions est rigoureusement le même et elles ne se différencient que par leur comportement quand on arrête l'excitation. La luminescence brève décroît très rapidement et cette décroissance semble à peu près indépendante de la température. La phosphorescence, au contraire, décroît beaucoup plus lentement et ce d'autant plus que la température est plus basse. On peut ainsi, aux très basses températures, geler la phosphorescence, c'est-à-dire emmagasiner dans le phosphore une certaine énergie lumineuse qui ne sera émise qu'après réchauffement. Mais cette énergie lumineuse (lichtsumme) ne peut dépasser une valeur de saturation, quelle que soit l'intensité d'excitation.

On a pu montrer (en se plaçant dans de bonnes conditions) que la

(¹) Kröger. *Physika*, **7** (1940), 1.
(²) Guntz. *Ann. Chim.*, **6** (1926), 5.

loi de décroissance de l'intensité de la luminescence brève était une loi de la forme $\frac{1}{(a + bt)^2}$, t temps après arrêt de l'excitation. Ceci exclut tout mécanisme d'émission par des centres indépendants les uns des autres ; il faut au contraire admettre un processus dans lequel chaque électron excité a la possibilité de se recombiner avec plusieurs centres. On dit, par analogie avec les réactions chimiques, que la luminescence brève a un caractère « bimoléculaire ». On peut le confirmer de manière très simple, en excitant le « phosphore » par des éclairs très brefs et en mesurant l'intensité de l'émission pendant un temps suffisamment court pour qu'un équilibre n'ait pu s'établir, on constate alors que l'intensité ainsi mesurée augmente comme le carré de l'intensité d'excitation, c'est-à-dire comme le carré du nombre des électrons excités par l'éclair bref (1).

Le fait que le spectre de la phosphorescence est le même que celui de la luminescence brève et que la décroissance de la phosphorescence ne suit plus exactement une loi hyperbolique du 2e degré (2), permet de penser que le processus de l'émission lumineuse est le même dans les deux cas, mais qu'un phénomène supplémentaire intervient dans la phosphorescence pour retarder l'émission.

On peut exciter la luminescence par toutes les radiations qui sont absorbées dans le cristal. Cependant l'excitation dans l'absorption principale excite à peu près uniquement la luminescence brève, au contraire l'excitation de plus grande longueur d'onde favorise la phosphorescence.

Rendement quantique et transfert d'excitation. — On peut définir le rendement quantique d'un corps luminescent par le rapport du nombre de photons de luminescence émis, au nombre de photons de lumière d'excitation absorbés. Le rendement est généralement bon et peut dépasser largement 50 o/o même pour l'excitation dans la bande d'absorption principale. Or, dans ce cas-là, les photons seront absorbés à n'importe quel endroit du réseau cristallin, mais la réémission ne peut avoir lieu que par l'intermédiaire d'un atome activateur, qui peut être éloigné du lieu de l'absorption d'une distance correspondant à plusieurs dizaines de mailles élémentaires du cristal. Le fait apparaît encore plus frappant dans l'excitation par particules α. Riehl (3) a pu montrer qu'une fraction très importante de l'énergie de la particule était transformée en énergie lumineuse. Or, la particule perd son énergie tout le long de sa trajectoire en des points absolument quel-

(1) Antonow Romanowsky. *C. R. Acad. Scienc. U. R. S. S., Dokladys*, **11** (1897), 6.
(2) Voir en particulier J. Saddy. *Thèse Paris* (1946).
(3) Riehl. *Ann. Physik*, **17** (1933), 581.

conques du cristal. Il faut donc admettre que l'excitation peut se transporter sans perte, sur des distances considérables pour provoquer l'émission de la luminescence. Ce phénomène de transfert d'excitation, appelé aussi « Migration de l'énergie » (Energie Wanderung) est une des propriétés les plus intéressantes des sulfures [1]. Il se retrouve dans un grand nombre de phénomènes de luminescence (fluorescence de résonnance de certains polymères et biophysiques (mutations de gêne par les rayons X)).

B. — MÉCANISME DE LA LUMINESCENCE DES SULFURES DE ZINC-CADMIUM

Le modèle le plus couramment employé (Jean et Francis Perrin, Maurice Curie [2]), admet l'existence dans le cristal, d'une bande d'énergie permise, mais dans laquelle, à l'état normal, ne se trouve aucun électron. Les niveaux de l'activateur sont eux-mêmes plus ou moins élargis. L'absorption d'un photon élève un électron depuis un terme de l'activateur jusqu'à la bande inoccupée (fig. 2), où il perd un peu de son énergie avant de se recombiner avec le trou inférieur en émettant la luminescence brève. Dans la bande supérieure, l'électron a une certaine autonomie. La phosphorescence s'explique par l'existence de niveaux métastables dus aux défauts du cristal et appelés pour cette raison termes d'hétérogénéité, situés un peu en dessous de la bande C, dans lesquels l'électron peut être, en quelque sorte, pris au piège (électron traps) et n'être libéré que par l'agitation thermique.

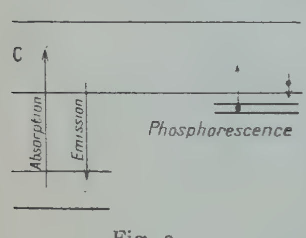


Fig. 2.

Ce modèle explique assez bien la plupart des propriétés des sulfures de zinc-cadmium. Position du spectre dépendant à la fois de l'activateur et du réseau fondamental, identité spectrale de la luminescence brève et de la phosphorescence, etc... Mais il faut y ajouter un mécanisme spécial pour rendre compte du transfert d'excitation, puisqu'on admet ici que l'absorption se fait depuis un activateur, ce qui n'est à peu près sûrement pas le cas, dans le domaine ultra-violet, de l'absorption fondamentale.

(1) M. Curie. *Cahiers de Physique*, Paris (mai 1944).
(2) Voir par exemple M. Curie. *Fluorescence et phosphorescence*. Hermann, Paris.

Modèle Riehl-Schoen [1]. — Ces auteurs ont surtout cherché à développer un modèle dans lequel le transport d'excitation apparaît de manière naturelle, sans avoir recours à un mécanisme auxiliaire. Pour exposer ce modèle, il faut préciser la notion de bandes électroniques dans un cristal, notion utilisée d'ailleurs dans le modèle classique et qui est une extension des idées modernes de la théorie électronique des métaux et des semi-conducteurs.

Cristal idéal. — Soit un cristal composé de *n* atomes. L'interaction de ces atomes va décomposer chaque niveau d'énergie (terme), en termes d'énergie très voisins formant pratiquement une bande continue. Les énergies permises aux électrons d'un cristal se présentent donc sous la forme de bandes, séparées par des intervalles d'énergie interdite. On représente ceci par un schéma relatif à un cristal à une dimension formé d'atomes semblables (fig. 3). On porte en abscisse la position des atomes et en ordonnée les énergies. Chaque atome est représenté par un puits de potentiel. La largeur des bandes dépend directement de l'énergie d'échange des électrons. Pour les termes profonds, les électrons restent pratiquement localisés dans un atome et la largeur des bandes est très faible. Pour les termes supérieurs au contraire, l'interaction d'échange augmente, ainsi que la largeur des bandes, qui peut atteindre jusqu'à 10 volts. Un électron d'une bande telle que la bande B ne peut plus être considéré comme appartenant à un atome particulier du cristal. S'il y a $2n$ électrons dans B et aucun dans C, le cristal ne peut pas être conducteur. En effet, chaque terme de B est occupé par deux électrons de spin opposé et, sous l'action d'un champ extérieur, aucun de ces électrons ne peut prendre d'accélération, puisque chaque niveau énergétique est complètement occupé. Le cristal est isolant. Au contraire, si la bande B était incomplètement occupée, le cristal serait conducteur.

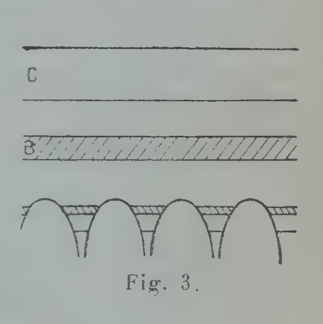


Fig. 3.

Si les liaisons du cristal ont un caractère hétéropolaire très marqué, les bandes sont très étroites, et les électrons sont pratiquement localisés dans les ions dont est formé le cristal. C'est en particulier le cas du chlorure de sodium. Mais, si ce caractère hétéropolaire est moins net, alors la densité électronique n'est nulle en aucun point du cristal, les électrons sont comme étalés sur tout le cristal et les bandes

[1] Schön. *Phys. Zeit.*, **39** (1938), 940.

sont larges de plusieurs volts. Le sulfure de zinc peut être rangé dans cette catégorie. La mécanique ondulatoire montre qu'un électron dont l'énergie est une énergie permise, peut se mouvoir librement dans le potentiel périodique des ions du cristal.

A chaque électron est affecté *un vecteur dit « vecteur de propagation » ou « vecteur nombre d'ondes »*. Il s'introduit quand on écrit la fonction d'onde d'un électron libre sous la forme :

$$e^{i(kr)}.$$

r vecteur x, y, z,
k vecteur de propagation,
il est donc proportionnel à la quantité de mouvement de l'électron.

Pour un électron du cristal, ce vecteur peut être réduit de façon que ses composantes soient dans chaque bande comprises entre $-\frac{\pi}{a}$ et $+\frac{\pi}{a}$ où a est la période élémentaire du cristal supposé cubique. A chaque valeur en grandeur du vecteur réduit correspond, dans une bande, une valeur et une seule de l'énergie. Pour une des extrémités de la bande, les composantes du vecteur réduit de propagation sont o, o, o et pour l'autre $\pm\frac{\pi}{a}, \pm\frac{\pi}{a}, \pm\frac{\pi}{a}$. On peut classer les cristaux en deux catégories. Dans la première, le vecteur réduit aura toujours les mêmes composantes pour le bas de chaque bande ; pour la deuxième catégorie au contraire, les composantes varieront de o $\pm\frac{\pi}{a}$ du bas au haut d'une bande, et dans la suivante de $\pm\frac{\pi}{a}$ à o et ainsi de suite.

Il existe une règle de sélection stricte : Dans toutes les transitions optiques, le vecteur réduit de propagation doit se conserver en grandeur et en direction.

L'absorption d'un photon élève un électron de la bande B dans la bande C. Si le cristal appartient à la première catégorie, la transition pourra avoir lieu du bas de la bande B au bas de la bande C, la bande d'absorption aura pour largeur la différence de largeur entre B et C.

Comme les sulfures de zinc-cadmium ont une bande d'absorption très étendue, on admet qu'ils appartiennent plutôt à la deuxième catégorie et que la limite de l'absorption principale représente la transition depuis le haut de la bande B jusqu'au bas de la bande C.

Dans la bande C, les électrons peuvent se mouvoir librement et comme leur concentration reste faible, ils ne seront pas empêchés par le principe de Pauli de prendre une accélération sous l'action d'un champ électrique extérieur, il apparaît donc une conductivité électrique : photoconductivité.

Aussitôt après son excitation, l'électron peut retomber en réémettant le quantum absorbé, sinon l'interaction avec les autres électrons lui fera perdre très rapidement de l'énergie et il diffusera rapidement

vers le bas de C. Le temps nécessaire à cette diffusion peut être prévu théoriquement, il est beaucoup plus court que la vie moyenne d'un électron dans un état excité avant une transition optique. De même, le trou diffusera vers le haut de la bande B. La règle de sélection interdira ensuite toute transition optique, car, même s'il y avait correspondance en grandeur des vecteurs réduits, la conservation en direction ne pourrait jamais être assurée.

Dans un tel cristal idéal, la luminescence n'est donc pas explicable et elle n'apparaîtra qu'en présence d'activateur, le rôle de ce dernier étant de supprimer la règle de sélection qui n'a de sens que pour les transitions de bande à bande.

Cristal luminescent. — On admet que la présence d'activateur se traduit par l'existence de niveaux isolés (a) situés légèrement au-dessus de B et répartis statistiquement autour d'une énergie moyenne. Si on veut interpréter le caractère bimoléculaire de l'émission lumineuse, il faut supposer que ces termes sont normalement occupés en l'absence d'excitation.

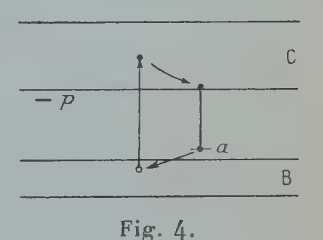


Fig. 4.

L'excitation dans l'absorption principale élève un électron de B dans C. Riehl et Schoen admettent que l'électron d'un terme a peut venir combler le trou par une transition (a — B). L'électron retombera alors du bas de C sur le terme activateur libre en émettant un quantum de luminescence. La non-localisation et la liberté des électrons dans les bandes suffit à expliquer le transport d'excitation aussi bien que le caractère « bimoléculaire » de l'émission, chaque électron pouvant retomber sur chacun des termes activateurs libres dont le nombre est égal à celui des électrons dans C. Quand l'intervalle B — C diminue (c'est-à-dire quand la teneur en cadmium augmente), l'intervalle entre C et a diminue aussi et les bandes d'émission accompagnent la bande d'absorption dans son déplacement.

La phosphorescence s'explique comme toujours par l'existence de niveaux métastables localisés (p) sous la bande C.

Quand l'excitation a lieu dans l'absorption principale, le coefficient d'absorption est très fort et il y a peu de termes (p) dans la couche émettrice et, donc, peu de phosphorescence.

Quand l'excitation a lieu en dehors de l'absorption principale, il peut y avoir excitation directe de l'électron d'un terme activateur (a) jusqu'à la bande C, ce qui revient à l'explication du modèle classique. Dans ce cas, le coefficient d'absorption étant beaucoup plus petit, le nombre de termes p intéressé sera plus grand et la phosphorescence

est favorisée par rapport à la luminescence brève. Toutefois, il n'est pas interdit d'imaginer une excitation directe de la phosphorescence par des transitions (B — p). Une telle transition optique peu très bien ne pas être interdite, malgré le caractère métastable des termes p. La disparition rapide des trous de la bande B suffit en effet à expliquer ce caractère métastable.

Comparaison des modèles. — Le principal avantage du modèle Riehl-Schoen est d'expliquer la luminescence quand l'excitation a lieu non pas sur les activateurs, mais dans le réseau cristallin lui-même (absorption principale, excitation par particules α). Mais cette explication repose sur l'existence du processus (a — B) qui est une véritable « autoionisation » des atomes activateurs. Or, il n'existe aucune preuve directe de l'existence de ce processus.

Il ne peut s'agir en effet d'une transition optique, celle-ci conduirait à une émission infra-rouge qui devrait être parfaitement observable et qu'on a vainement tenté de mettre en évidence.

D'ailleurs, pour bien interpréter les courbes de décroissance de la luminescence, il faut admettre que la transition (a — B) a lieu beaucoup plus vite qu'une transition optique ordinaire telle que la luminescence elle-même.

Le processus d'autoionisation reste donc hypothétique ; toutefois, c'est le modèle Riehl-Schoen que nous adopterons comme hypothèse de travail. Il est d'ailleurs très possible que l'autoionisation puisse rentrer dans le cadre général de la théorie des transitions sans émission.

C. — RETOUR SANS ÉMISSION LUMINEUSE. CHOCS SIMPLES. CHOCS MULTIPLES

Pour expliquer l'existence d'un rendement quantique inférieur à 1, il faut admettre que certains électrons élevés dans la bande de conductivité peuvent retomber soit dans la bande B, soit sur un terme d'activateur sans émettre de quantum lumineux. Il faudra alors que l'énergie libérée par cette transition soit communiquée au réseau cristallin. Or, on sait par la théorie des chaleurs spécifiques de Debye que l'agitation thermique d'un cristal peut être représentée par des vibrations élastiques, ces vibrations étant quantifiées comme celles d'un oscillateur harmonique. Leur fréquence ne pouvant dépasser une fréquence limite ν, $h\nu$ est l'énergie maximum d'un quantum de vibration et cette énergie est environ 50 fois plus petite que l'énergie d'excitation d'un électron dans la bande C. Un retour sans émission dans la bande B, doit donc avoir le caractère d'un processus multiple dans lequel l'électron abandonne son énergie d'excitation, simultané-

ment à un grand nombre de quanta de vibrations du cristal. De tels processus ont été envisagés par Peierls (1), puis par Möglich et Rompe (2) dans une série de publications relatives aux différents modes d'interactions des électrons entre eux et avec le réseau cristallin.

Chocs simples. — Nous avons déjà dit que la mécanique ondulatoire prévoit qu'un électron peut se mouvoir librement dans le potentiel périodique des ions d'un cristal. Si tous les ions étaient à leur place correcte dans le réseau, le potentiel serait rigoureusement périodique et il n'y aurait aucun échange d'énergie entre les électrons et le réseau. Cette interaction ne pourra avoir lieu que grâce à la perturbation provoquée par l'agitation thermique qui écarte les ions de leurs positions d'équilibre et modifie ainsi le potentiel agissant sur un électron.

C'est donc par un calcul de perturbation que va se traiter le problème de l'échange d'énergie entre les électrons et les vibrations thermiques du cristal. On écrit généralement la perturbation $W = -(u, \text{grad } V)$ où V est le potentiel non perturbé et u une grandeur qui représente le déplacement d'un point quelconque du cristal par rapport à sa position d'équilibre. u est nul en l'absence de toute agitation thermique.

Cette grandeur peut s'exprimer en fonction des « coordonnées normales ». Celles-ci représentent les vibrations du réseau et permettent de les quantifier comme on quantifie un oscillateur linéaire.

Le problème de perturbation se traite par la méthode des variations des constantes de Dirac, en calculant des éléments de matrice tel que :

$$W_{m,n} = \int \psi_m^* W \psi_n d\tau$$

la fonction ψ étant le produit d'une fonction propre de l'électron par les fonctions propres des vibrations du cristal. En se bornant à la première approximation, on trouve comme transitions permises celles qui correspondent à l'absorption ou à l'émission d'un seul quantum de vibration. On obtient pour la probabilité d'une telle transition l'expression :

$$| c_{k-q}, N_q + 1 |^2 = A \frac{(N_q + 1)}{\nu_q} . \qquad (1)$$

k est le vecteur de propagation de l'électron avant la transition, q le vecteur de propagation du quantum émis (c'est-à-dire que la vibration correspondante peut se mettre sous la forme $e^{i(ax+by+cz)}$, q est le vecteur de composantes (a, b, c), N_q est le nombre de ces quanta de vibra-

(1) Peierls. *Ann. der Phys.*, **13** (1932), 905.
(2) Möglich et Rompe. *Zeit. für Phys.*, **115** (1940), 707.

tions avant la transition. L'expression (1) représente donc la probabilité de passage de l'électron d'un état défini par k à un état défini par $k' = k - q$ avec émission simultanée d'un quantum de vibration défini par le vecteur de propagation q dont l'énergie est $h\nu_q$ avec :

$$\nu_q = \frac{v \times q}{2\pi} \qquad v = \text{vitesse du son.}$$

Cette probabilité est proportionnelle à $\frac{N_q + 1}{\nu_q}$. La condition $k' = k - q$ est l'analogue de la conservation des quantités de mouvement.

Chocs multiples. — Les chocs simples ne permettent pas d'expliquer une transition de bande à bande correspondant à une énergie de plusieurs volts. On sait que, pour tenir compte de processus multiples, il faut pousser le calcul de perturbations par approximations successives. Ce calcul conduit généralement à des probabilités très faibles pour de telles transitions. Cependant, Peierls [1] a montré que, sous certaines conditions, il pouvait y avoir mauvaise convergence du calcul de perturbations et que, dans ce cas-là, on pouvait s'attendre à une probabilité raisonnable pour les chocs multiples.

Möglich et Rompe font cependant l'objection suivante : quand une transition interdite comme processus simple devient permise comme processus multiple, c'est par la combinaison de plusieurs transitions simples. Pousser le calcul de perturbations fournira bien une probabilité de chocs multiples, mais il faudra que tous les états intermédiaires de l'électron soient possibles, c'est-à-dire que le même résultat puisse être atteint par une série de chocs simples successifs. Ceci ne peut évidemment pas être le cas des transitions de bande à bande.

Cependant, on peut envisager un peu différemment la possibilité de chocs multiples. En effet, en considérant des termes de rang élevé dans le développement en série du potentiel, on peut rendre compte des transitions dans lesquelles plusieurs quanta de vibrations sont simultanément émis, l'électron perdant toute son énergie d'excitation.

Les mouvements du réseau étant lents devant la vitesse de la lumière, les forces qui agissent sur un électron sont simplement fonction de la position, à un moment donné, de tous les points du réseau cristallin.

Le potentiel en un point de coordonnées x, y, z peut s'écrire :

$$V = V(x, y, z, u_1, u_2, u_{3N})$$

u_1, u_2, u_{3N}, représentent les coordonnées des N atomes du cristal

(1) Peierls. *Loc. cit.*

prises à partir de leurs positions d'équilibre respectives. En l'absence de toute agitation thermique, on a :

$$V = V(x, y, z, 0, 0, 0, 0).$$

V peut se développer en série de Mac Laurin :

$$V(x, y, z, u_1, u_2, \ldots, u_{3N}) = \Sigma u_1^{n_1} u_2^{n_2} \ldots \frac{\partial^{n_1+n_2+\ldots} V}{\partial u_1^{n_1} \partial u_2^{n_2} \ldots} \tag{2}$$

les dérivées étant prises aux points $u_1 = u_2 = u_{3N} = 0$.

Or, on peut exprimer u_i en fonction de coordonnées normales [1] :

$$u_j = \Sigma_q [a_q e^{i(qr_j)} + a_q^* e^{-i(qr_j)}] \tag{3}$$

où r_j est le vecteur de composantes x_j, y_j, z_j qui sont les coordonnées de la position d'équilibre du $j^{\text{ième}}$ ion du cristal, q est le vecteur de propagation d'une vibration quelconque du cristal, il peut prendre toutes les valeurs compatibles avec les conditions de périodicité du réseau.

Si on porte l'expression de u_j dans le développement en série du potentiel, on obtiendra un développement suivant les puissances des a_q et des a_q^*.

Considérons maintenant un terme tel que :

$$a_{q_1}^{1} a_{q_2}^{*\rho_2} \ldots A \frac{\partial^{n_1+n_2+\ldots} V}{\partial u_1^{n_1} \partial u_2^{n_2} \ldots} \tag{4}$$

où on a $\rho_1 + \rho_2 \ldots = n_1 + n_2 \ldots$

Nous allons appliquer le calcul de perturbations à la perturbation introduite par le terme (4) dans le potentiel $V(x, y, z, 0000)$.

On commence par remplacer les $a_{q_i}^*$ par les matrices correspondantes :

$$(a^*_{q_i N'_{q_i};\, N_{q_i}}) = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2 \nu_{q_i} M}} \sqrt{N_{q_i} + 1}\, \delta_{N'_{q_i}-1;\, N_{q_i}} e^{2\pi i \nu_{q_i} t}. \tag{5}$$

M est la masse d'un parallélépipède élémentaire du cristal, le terme $\delta_{N'_{q_i}-1;\, N_{q_i}}$ exprime que tous les éléments de matrice sont nuls, sauf ceux qui correspondent à l'émission d'un quantum de vibration.

On calcule alors les matrices correspondantes aux $a_{qi}^{*\rho_i}$ et on les porte dans l'expression (1). On obtient ainsi une expression telle que :

$$\left(\frac{h}{8\pi^2 M}\right)^{\frac{\rho_1+\rho_2+\cdots}{2}} \frac{1}{(\nu_{q_1})^{\frac{\rho_1}{2}} (\nu_{q_2})^{\frac{\rho_2}{2}} \cdots} X \Pi_i \left[\frac{(N_{q_i}+e_i)!}{N_{q_i}!}\right]^{1/2} \delta_{N'_{q_i}-\rho_i;\, N_{q_i}} e^{2\pi i(\rho_1 \nu_{q_1} + \rho_2 \nu_{q_2} + \ldots)t} \tag{6}$$

[1] Voir par exemple Bethe et Sommerfeld. *Handbuch der Physik*, XXIV/2.

où X est un terme contenant tout ce qui dépend des coordonnées de l'électron.

A l'aide des fonctions propres de l'électron, on forme alors la matrice :

$$X_{k'k} = \int \psi_{k'}^{*} X \psi_k d\tau \tag{7}$$

et on obtiendra finalement un élément de matrice qui représentera le passage d'un électron de l'état k à l'état k' avec émission simultanée de ρ_1 quanta de fréquence ν_{q_1}, ρ_2 de fréquence ν_{q_2}, etc...

La probabilité d'une telle transition sera donnée comme dans le cas des chocs simples par :

$$| C_{k'k} N_{q_1} + \rho_1, N_{q_2} + \rho_2 \ldots |^2 = A_{k'k} \Pi_i \frac{(N_{q_i} + \rho_i)!}{N_{q_i}!} \frac{1}{\nu_{q_1}^{\rho_1} \times \nu_{q_2}^{\rho_2} \ldots}. \tag{8}$$

A condition de considérer des intervalles de temps suffisamment longs, le terme (8) n'est différent de o que s'il y a conservation de l'énergie :

$$\Delta E = E_k - E_{k'} = h(\rho_1 \nu_{q_1} + \rho_2 \nu_{q_2} \ldots).$$

Si nous supposons toutes les fréquences différentes, le terme principal du produit Π_i sera :

$$N_{q_1} \times N_{q_2} \times N_{q_3} \ldots$$

et le terme $| c |^2$ sera proportionnel à $\frac{N_{q_1}}{\nu_{q_1}} \times \frac{N_{q_2}}{\nu_{q_2}} \times \ldots$, mais comme nous ne nous intéressons pas à une direction de propagation particulière des vibrations, nous remplacerons les N_{q_1} par le nombre de quanta de fréquence $\nu_1 = \nu_{q_1}$ qui est égal à :

$$\frac{\dfrac{12\pi\nu_1^2}{v^3}}{e^{\frac{h\nu_1}{kT}} - 1}$$

Si la température n'est pas trop faible, ce nombre est proportionnel à $\frac{kT}{h\nu_1} \times \nu_1^2$. La probabilité d'un choc multiple sera donc :

$$A \frac{kT}{h} \times \frac{kT}{h} \times \ldots = A \left(\frac{kT}{h}\right)^{\frac{\Delta E}{h\nu}}. \tag{9}$$

ν est la fréquence moyenne de toutes les vibrations du cristal.

On peut retrouver (1) cette formule par des considérations statisti-

(1) Möglich et Rompe. *Zf. Physik*, **117** (1940), 119.

ques simples. Avec cette méthode, on ne discute pas si les chocs multiples sont possibles ou non, mais on admet leur existence, et on se contente de considérer dans ce cas-là, les conditions d'équilibre entre les électrons et les quanta de vibrations. Cette méthode est, en quelque sorte, calquée sur le raisonnement d'Einstein relatif à l'équilibre entre la matière et le rayonnement.

Considérons deux intervalles dans les énergies des électrons du cristal. Soit ε_i, $\varepsilon_i + \delta\varepsilon_i$ et ε_s, $\varepsilon_s + \delta\varepsilon_s$. Soit z_i le nombre de cellules élémentaires de l'espace de phase correspondant à l'intervalle d'énergie $\delta\varepsilon_i$ et n_i le nombre de cellules occupées. z_s et n_s ont les mêmes définitions.

On admet que la probabilité d'un électron passe de ε_i en ε_s est proportionnelle à $n_i(z_s - n_s)$, c'est-à-dire au produit du nombre d'électrons d'énergie comprise entre ε_i et $\varepsilon_i + \delta\varepsilon_i$, par le nombre de places libres dans l'intervalle ε_s, $\varepsilon_s + \delta\varepsilon_s$. Supposons ε_i plus grand que ε_s ; quand un électron passera de ε_i à ε_s par choc multiple, il y aura émission d'un nombre g de quanta de vibrations de fréquence $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_g$ que nous supposerons toutes différentes, on a :

$$\varepsilon_i - \varepsilon_s = h(\nu_1 + \nu_2 + \ldots + \nu_g)$$

de même la transition de s en i se produira par l'absorption de g quanta de vibrations. En état d'équilibre thermodynamique, d'après la statistique de Fermi, on a :

$$\left.\begin{array}{ll} n_i = \dfrac{z_i}{Ae^{\frac{\varepsilon_i}{kT}} + 1} & n_s = \dfrac{z_s}{Ae^{\frac{\varepsilon_s}{kT}} + 1} \\ \multicolumn{2}{c}{\dfrac{n_s(z_i - n_i)}{n_i(z_s - n_s)} = e^{\frac{\varepsilon_i - \varepsilon_s}{kT}}} \end{array}\right\} \quad (10)$$

Si on considère maintenant les vibrations du cristal, l'énergie des vibrations comprise entre les fréquences ν, $\nu + d\nu$ et est égale à :

$$\frac{\dfrac{12\pi h\nu^3 d\nu}{v^3}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

où v est la vitesse du son.

La densité de quanta de vibrations de fréquence ν est donc égale à :

$$\sigma_\nu = \frac{12\pi\nu^2}{v^3} \times \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

Il faut maintenant distinguer, exactement comme tous les raisonnements relatifs au corps, noir, entre les processus spontanés et ceux qui sont induits par les vibrations du cristal. L'absorption d'un

quantum $h\nu$ ne peut être évidemment qu'un processus induit. La probabilité de cette absorption sera proportionnelle à σ_ν. L'absorption de g quanta sera donc proportionnelle à :

$$\sigma_{\nu_1} \times \sigma_{\nu_2} \times \ldots \times \sigma_{\nu_g}.$$

Par contre, l'émission d'un quantum de vibration peut être soit spontanée, soit induite, la probabilité d'une telle émission sera donc proportionnelle à $(\sigma_\nu + a)$ où a est indépendant de σ_ν.

La probabilité pour qu'un électron quelconque d'énergie ε_i subisse la transition ε_i, ε_s est donc :

$$p_{is} = A_{i,s} n_i (z_s - n_s)(\sigma_{\nu_1} + a_1)(\sigma_{\nu_2} + a_2) \ldots (\sigma_{\nu_g} + a_g). \qquad (12)$$

On aura de même pour les transitions ε_s, ε_i :

$$p_{si} = A_{si} n_s (z_i - n_i) \sigma_{\nu_1} \times \sigma_{\nu_2} \times \ldots \times \sigma_{\nu_g}. \qquad (13)$$

A_{is} et A_{si} sont des coefficients de probabilité qui représentent l'interaction entre les électrons et les vibrations du réseau et qui pourrait s'expliciter dans un calcul quantique dont le principe a été donné plus haut. On a toujours $A_{is} = A_{si}$.

Si on est en état d'équilibre, on doit avoir :

$$p_{is} = p_{si}$$

ce qui donne, en tenant compte de (10) :

$$(\sigma_{\nu_1} + a_1)(\sigma_{\nu_2} + a_2) \ldots (\sigma_{\nu_g} + a_g) = e^{\frac{h}{kT}(\nu_1 + \nu_2 + \ldots + \nu_g)} \sigma_{\nu_1} \times \sigma_{\nu_2} \times \ldots \times \sigma_{\nu_g}$$

$$\Pi_i \left(\frac{\frac{12\pi\nu_i^2}{v^3} + a_i e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - a_i}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1} \right) = \Pi_i \left(\frac{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} \times \frac{12\pi\nu_i^2}{v^3}}{e^{\frac{h\nu_i}{kT}} - 1} \right). \qquad (14)$$

Cette égalité ne sera vérifiée, quels que soient les ν_i que si l'on a :

$$a_i = \frac{12\pi\nu_i^2}{v^3}$$

et finalement :

$$p_{is} = A_{is} n_i (z_s - n_s) \Pi_i \left(\sigma_{\nu_i} + \frac{12\pi\nu_i^2}{v^3} \right). \qquad (15)$$

Pour des températures telles que l'on ait $\frac{kT}{h\nu} > 1$, on a :

$$\sigma_v = \frac{\frac{12\pi\nu^2}{v^3}}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \sim \frac{12\pi\nu^2}{v^3} \frac{kT}{h\nu} > \frac{12\pi\nu^2}{v^3}$$

et on retrouvera pour la probabilité des chocs multiples, la loi en :

$$(T)^{\frac{\Delta E}{h\nu}}.$$

Cette démonstration est évidemment assez schématique, en particulier, elle ne permet de ne se faire aucune idée sur le terme A_{is}. On se contente d'admettre qu'il n'est pas identiquement nul, c'est-à-dire que les chocs multiples existent.

Ce procédé a cependant un avantage : alors que le premier indiquait simplement la probabilité qu'un électron subisse une transition déterminée, le deuxième donne la probabilité pour qu'un électron quelconque parmi tous ceux d'énergie ε_i, $\varepsilon_i + \delta\varepsilon_i$ passe à l'état d'énergie ε_s, $\varepsilon_s + \delta\varepsilon_s$ et nous avons posé que cette probabilité était proportionnelle à $n_i(z^s - n_s)$.

Ceci revient donc à attribuer aux transitions par chocs multiples le caractère d'un processus de recombinaison exactement analogue à celui de l'émission luminescente des sulfures de zinc (« caractère bimoléculaire »).

Mais, il est, par contre, indispensable de se reporter au premier raisonnement pour se rendre compte des conditions nécessaires à l'existence des chocs multiples. Il faut, pour cela, que les variations du potentiel soient anharmoniques, l'émission simultanée de g quanta de vibrations dépendant de l'existence d'un terme d'ordre g dans le développement du potentiel en série de Mac Laurin. Ces termes d'ordre élevé étant généralement très petits, ils conduiraient à une probabilité négligeable si l'existence du terme en $(T)^{\frac{\Delta E}{h\nu}}$ ne permettait pas d'affirmer qu'il doit y avoir une température à partir de laquelle cette probabilité ne pourra plus être considérée comme telle. Ceci revient à dire que les seuls chocs multiples observables seraient ceux qui correspondent à un processus induit la loi en $(T)^{\frac{\Delta E}{h\nu}}$ n'étant valable que si on a :

$$N\nu = \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \backsim \frac{kT}{h\nu} > 1.$$

On remarquera que cette condition est la même que celle qui est nécessaire à la validité de la loi de Dulong et Petit pour les corps considérés. D'après Moeglich et Rompe, ceci correspondrait pour le sulfure de zinc à T = 500 K.

Donc, si on applique cette théorie aux corps luminescents de la classe des sulfures de zinc, on peut admettre qu'elle suffit à interpréter la disparition de toute propriété luminescente vers 200° à 250° C.

Mais il est beaucoup moins sûr que l'on puisse expliquer ainsi les transitions sans émission à la température ordinaire et même en dessous. Pour expliquer ces transitions, Moeglich et Rompe [1] font remarquer que leur théorie s'applique au cas du cristal idéal dont les cristaux réels diffèrent notablement. On admet que, dans ces derniers, en particulier du fait que certains atomes n'occupent pas leurs places correctes dans le réseau, il s'introduira des anharmonicités plus grandes dans les variations du potentiel et, par conséquent, une probabilité élevée de chocs multiples. Ceci admis, le problème se traiterait exactement de la même manière et on obtiendrait de même pour cette probabilité :

$$\gamma = A(T)^{\frac{\Delta E}{h\nu}}$$

où A aurait une valeur plus élevée que pour les chocs multiples du cristal idéal.

On peut expliquer ainsi les transitions sans émissions aux températures de 300° K et au-dessous, celles-ci étant favorisées par les défauts du cristal, la présence d'impuretés, etc... En particulier, ceci explique le fait que la présence d'une trop grande quantité d'activateur, nuit au rendement quantique.

Toutefois, alors que la théorie relative au cristal idéal est sûrement correcte et trouve d'ailleurs un certain nombre de vérifications dans des problèmes autres que ceux de la luminescence, il est nécessaire de vérifier son extrapolation au cas des chocs multiples provoqués par les défauts du cristal et, en particulier, d'étudier l'influence de ces défauts sur les transitions sans émission.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES TRANSITIONS SANS ÉMISSION DE LUMIÈRE [2]

La propriété principale des chocs multiples étant leur variation rapide avec la température, c'est par l'étude de ce phénomène qu'on peut essayer de vérifier, tout au moins qualitativement, la théorie de

(1) Möglich et Rompe. *Phys. Zeits.*, **44** (1943), 122.

(2) Cette étude a été faite en collaboration avec Henri Piatier que je tiens à remercier ici tout particulièrement.

Moeglich et Rompe. Nous avons mesuré la variation de l'intensité de l'émission luminescente, sous excitation monochromatique constante, entre la température de 20° et la température de l'air liquide. Nous avons étudié systématiquement le rôle de différents paramètres qui peuvent avoir une influence sur les chocs multiples. Teneur en cadmium des sulfures, mode de préparation, longueur d'onde d'excitation. Nous avons étudié les sulfures de zinc-cadmium sans activateur étranger, de préférence à d'autres substances luminescentes. En effet, dans un sulfure avec activateur étranger, on n'est jamais sûr d'avoir éliminé l'influence de l'activateur propre et on peut se trouver en présence de deux émissions luminescentes concurrentes, ce qui peut nuire à la clarté des phénomènes. En particulier, l'intensité relative des deux spectres varie beaucoup avec la température ; les mesures avec une cellule photoélectrique deviennent alors sans valeur, car la cellule n'a pas la même sensibilité pour chaque longueur d'onde.

Certaines des substances que nous avons employées présentaient cependant à la température de l'air liquide une luminescence de longueur d'onde plus courte que celle de la luminescence habituelle. Ce spectre, signalé pour la première fois par Kroeger [1], se situe exactement à la limite de l'absorption principale ; l'étude que nous en avons faite avec M. Piatier, nous a montré que son intensité variait très rapidement avec la température ; toutefois, même dans le cas où il est le plus intense (phosphore riche en cadmium), son intensité est inférieure à 1/100 de l'intensité totale pour toutes les températures supérieures à — 140°. Sa présence ne limite donc en rien la validité de nos mesures au-dessus de cette température.

Outre cette propriété, les sulfures de zinc sont caractérisés par une phosphorescence beaucoup plus brève que celle des sulfures activés avec du cuivre.

Nous avons étudié quatre sulfures avec des teneurs en cadmium différentes ; le tableau I fournit pour chacune de ces substances les propriétés essentielles : limite de l'absorption fondamentale et la longueur du maximum du spectre d'émission. Pour vérifier les valeurs relatives à l'absorption, nous nous sommes servis de la méthode de la sphère de Gisolf. Le spectre d'émission a été mesuré soit spectrographiquement, soit à l'aide d'un spectrophotomètre. On vérifie ainsi l'absence, dans toutes les substances étudiées, des spectres caractéristiques du cuivre et de l'argent. Les proportions en zinc et en cadmium sont données en poids.

(1) Kröger. *Loc. cit.*

TABLEAU I

Substance	Absorption	Emission	Couleur d'émission
ZnS pur	3 350 Å	4 700 Å	bleu
Zn-CdS 70 o/o 30 o/o	3 710	5 350	vert
Zn-CdS 50 o/o 50 o/o	4 050	6 100	jaune
Zn-CdS 30 o/o 70 o/o	4 400	6 800	orange

Nous avons étudié trois séries de ces quatre corps, correspondant à trois préparations différentes. Tous les corps d'une même série avaient une préparation absolument identique. Celle des séries 1 et 2 ne différait pas de la méthode classique par voie humide et calcination avec un fondant, en prenant naturellement de grandes précautions pour éviter la présence d'impuretés, particulièrement de cuivre et d'argent. Les sulfures de ces deux séries provenaient du même laboratoire, et leur seule différence résidait dans la température de calcination qui était de 800° pour la préparation 1 et 1 100° pour la préparation 2.

Les sulfures de la série 3 étaient préparés de manière toute différente. Le sulfure était calciné vers 900° à haute pression et sans fondant. Les substances obtenues ont la propriété particulière de bien résister au noircissement par libération de métal quand on les soumet à une forte excitation. On peut admettre que de tels cristaux se rapprochent davantage du cristal idéal que ceux préparés plus classiquement, mais ceci est loin d'être une certitude. Il convient de noter tout de suite que plusieurs faits expérimentaux semblent indiquer que la concentration d'activateur était plus grande dans les sulfures de la série 3 que dans les autres (1); en particulier, leur absorption était plus forte pour les grandes longueurs d'ondes. D'autre part, ils ne présentaient pas l'émission de Kroeger aux basses températures.

(1) Il s'agit là, bien entendu, de la concentration en activateur propre (atomes de zinc libres), les sulfures de la préparation 3 étant aussi purs de cuivre et d'argent que ceux des autres préparations.

Dispositif de mesure de l'intensité de la luminescence. — Le schéma de l'appareillage est donné par la figure 5.

Les fils de suspension du cylindre de cuivre et les détails du monochromateur ne sont pas représentés.

La substance à étudier était placée dans un tube de cuivre, suspendu par des fils métalliques à l'intérieur d'un vase Dewar très profond (50 cm environ). Au sommet du vase Dewar, était placée une lentille en quartz dont le foyer coïncidait avec le fond du tube de cuivre. Sur la lentille étaient placés deux prismes à réflexion totale en quartz. Cette lentille bouchant hermétiquement le sommet du vase, l'air était évacué par un orifice latéral pour éviter les surpressions à l'intérieur du Dewar. L'intervalle entre les deux parois du vase était relié par un tube de verre, à un appareil à vide, ce qui permettait de réaliser à l'intérieur de la double paroi le vide qu'on voulait. L'air liquide était introduit par un entonnoir dont le tube descendait jusqu'au fond du vase Dewar.

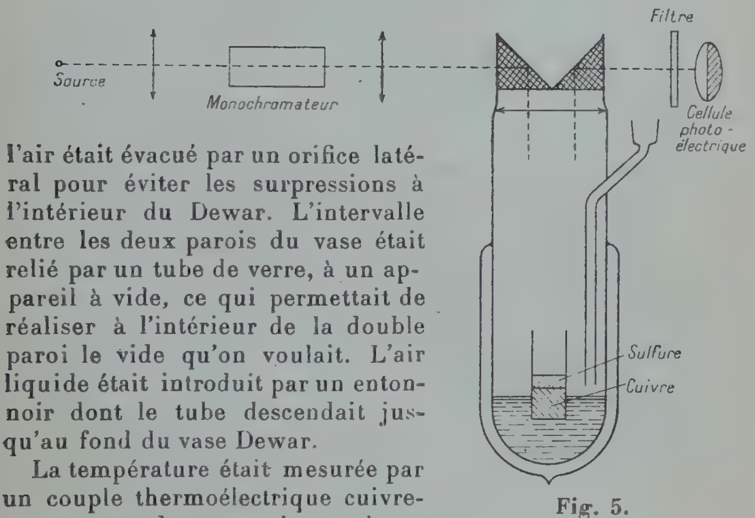


Fig. 5.

La température était mesurée par un couple thermoélectrique cuivre-constantan, dont une des soudures était placée au fond même du tube de cuivre, l'autre étant à la température du laboratoire, qui était, à un degré près, constante et égale à + 20°.

La lumière d'excitation était fournie par une lampe à vapeur de mercure à très haute pression, type Osram HBO 500. La puissance électrique de la lampe était de 500 watts. Dans cette lampe, l'arc éclate entre deux électrodes rapprochées. On obtient ainsi une source lumineuse de grande brillance et de dimension restreinte, sans faire intervenir les parois de quartz de la lampe qui peuvent être ainsi refroidies simplement à l'air. Le seul inconvénient d'une telle lampe est une certaine instabilité de la position de l'arc.

La lumière d'excitation passait à travers un monochromateur double, constitué par des prismes de quartz d'angle au sommet 30° et dont une paroi est rendue réfléchissante par un dépôt d'aluminium.

A la sortie du monochromateur, une lentille de quartz transformait la lumière en faisceau parallèle qui était envoyé ensuite sur le sulfure par le prisme et la lentille situés au-dessus du Dewar. Sur le trajet du faisceau parallèle était placée une lame de quartz à faces parallèles, faisant un angle de 45° avec le faisceau. Elle renvoyait ainsi une partie (environ 10/100) de l'intensité d'excitation dans une cellule photoélectrique qui permettait de mesurer à chaque instant l'intensité de l'excitation. Cette précaution est indispensable, car, en raison des légers mouvements de l'arc au mercure par rapport à la fente d'entrée du monochromateur, l'intensité après celui-ci peut varier sans que le régime total de la lampe ait changé.

La mesure de l'intensité de la luminescence était faite par une cellule photoélectrique dont la sensibilité spectrale s'étendait sur tout le visible en empiétant légèrement sur l'infra-rouge et l'ultra-violet. Cette cellule de mesure était placée immédiatement après le deuxième prisme. Elle était protégée par un filtre qui arrêtait la lumière d'excitation diffusée, tout en laissant passer la luminescence sans en modifier la composition spectrale. Cette condition n'est pas toujours très facile à remplir pour les grandes longueurs d'ondes d'excitation.

Le courant de la cellule était amplifié par un amplificateur du type à courant continu utilisant une lampe électromètre bigrille. Cet amplificateur était alimenté par une batterie d'accumulateurs de 20 volts, qui fournissait également la tension de la cellule. Celle-ci était une cellule à gaz, ce qui la rendait plus sensible sans nuire à l'exactitude des mesures. En effet, nous avons vérifié la linéarité de l'ensemble : cellule-amplificateur, sur toute la gamme des intensités lumineuses que nous avons utilisées dans cette étude. Pour augmenter la sensibilité de la cellule, on pouvait lui appliquer une tension supplémentaire de 40 à 60 volts, qui n'intervenait pas dans le fonctionnement de l'amplificateur Le courant de sortie était mesuré par un microampèremètre sensible à un courant de 2×10^{-8} ampères.

Avec cet ensemble, la cellule étant sous 60 volts de tension, une division de l'appareil de mesure correspondait à un flux lumineux de 1.10^{-5} microwatts, dans la cellule. Cette grande sensibilité était nécessaire parce que certaines longueurs d'ondes n'étaient représentées, en raison du très mauvais rendement du monochromateur, que par des intensités très faibles. Cela n'allait d'ailleurs pas sans inconvénient ; la principale difficulté des mesures résultait du voisinage d'une source lumineuse puissante et d'un appareil de mesure sensible, et il fallait camoufler la source et même les petites lumières des instruments de mesure avec le plus grand soin.

Les longueurs d'ondes d'excitation employées étaient :

4 360 Å raie bleue.
4 050 » raie violette.
3 650 »
3 340 »
3 120 »
3 020 »

Ces chiffres sont donnés très arrondis car les fentes du monochromateur étaient assez largement ouvertes et, en particulier, les deux raies violettes étaient prises ensemble.

Les intensités relatives des raies étaient très différentes et il fallait réduire fortement l'intensité des trois raies de grande longueur d'onde.

Pour effectuer la mesure, on commençait par remplir lentement le vase Dewar d'air liquide, jusqu'à la hauteur du cylindre de cuivre et on mesurait l'intensité de la luminescence pendant le réchauffement. Il fallait pour cela régler le vide de la double paroi, de telle façon que ce réchauffement ait lieu en un temps raisonnable de quelques heures, tout en étant suffisamment lent pour que la température de la substance soit toujours bien définie. Il était évidemment nécessaire d'éviter soigneusement les condensations de buée sur la lentille placée au sommet du Dewar et surtout un dépôt de givre sur la substance elle-même ; on arrivait facilement à ce résultat en prenant un vase Dewar profond et en versant tout d'abord une petite quantité d'air liquide qui n'atteignait pas le tube de cuivre ; au bout d'un moment, toute vapeur était déjà condensée dans le fond du vase et on pouvait continuer le remplissage sans qu'il se fît aucun dépôt sur le tube de cuivre ou sur la substance elle-même. La valeur pour 20° était mesurée au début et à la fin de l'expérience, le recoupement des deux valeurs prouvait que les conditions n'avaient pas varié.

Résultats expérimentaux. — Les résultats expérimentaux relatifs aux 12 substances étudiées sont rassemblés sous la forme de 12 graphiques. On a porté en abscisses les températures décroissantes de + 20° à — 190°, en ordonnées les intensités en unité arbitraire, c'est-à-dire pratiquement les lectures au microampèremètre qui mesurait les six courbes relatives aux six longueurs d'ondes d'excitation. Sur les planches relatives au sulfure de zinc pur, il n'y a que quatre courbes relatives aux raies ultra-violettes, la raie violette excite encore le phosphore, mais nous n'avons pas pu nous procurer de filtre capable d'arrêter cette longueur d'onde sans arrêter du même coup une partie notable du spectre de la luminescence.

Pour des raisons de commodité d'impression les points expérimen-

Fig. 6.

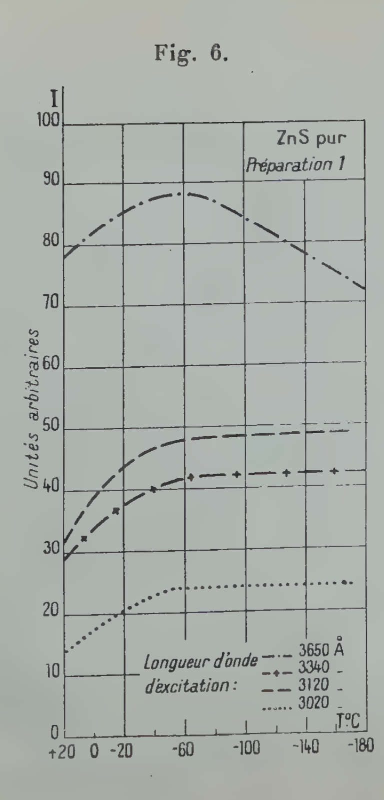
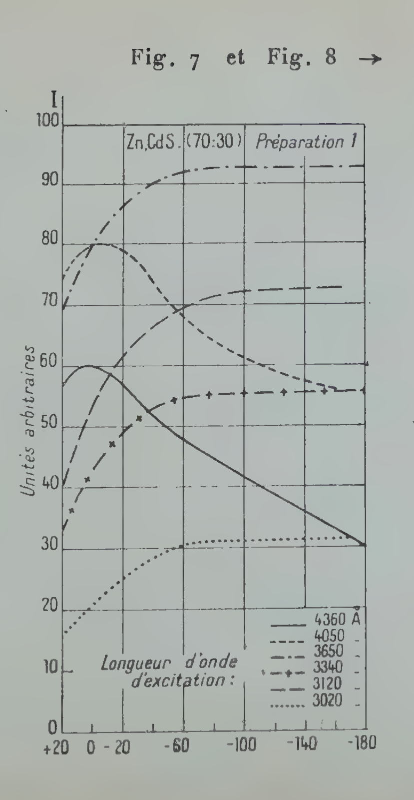


Fig. 7 et Fig. 8 →



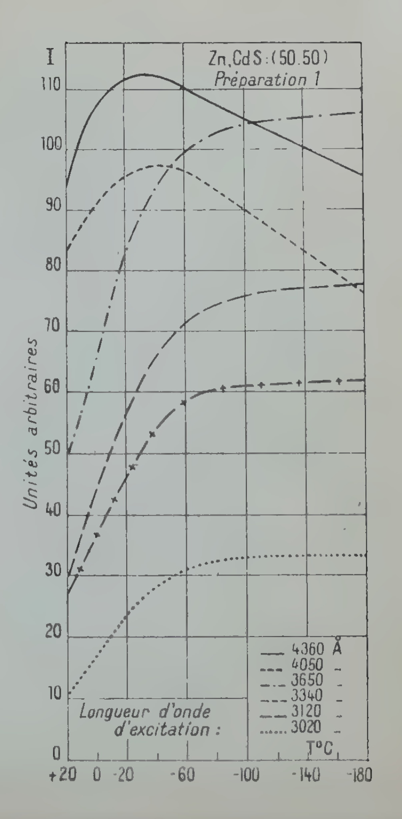
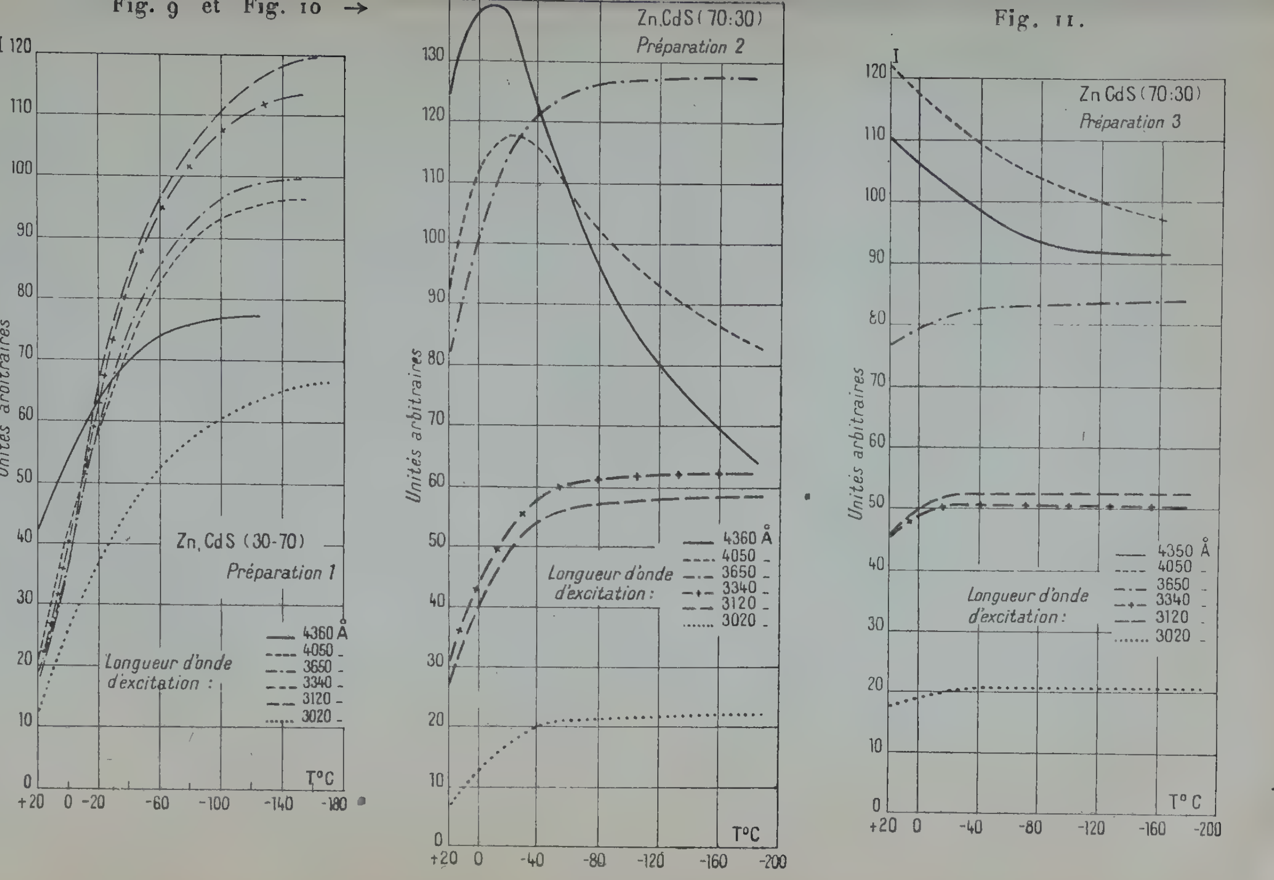


Fig. 9 et Fig. 10 →

Fig. 11.



taux ne figurent pas sur la plupart des courbes reproduites ici. La figure 12 donnera une idée de la précision avec laquelle ces points étaient déterminés. Pour beaucoup de courbes, la mesure a été répétée plusieurs fois et les résultats se reproduisent très bien ; en particulier, les passages répétés d'une même substance de la température normale à celle de l'air liquide n'avaient aucune influence sur ses propriétés luminescentes.

Seules les courbes relatives à 6 substances ont été reproduites pour servir d'exemple des différents effets étudiés (fig. 6 à 11). Mais il importe de noter que l'intérêt des mesures repose non sur un exemple particulier mais sur *l'ensemble des résultats mettant en lumière le comportement systématique d'un nombre relativement grand de substances.* L'influence du mode de préparation est, comme on le verra, grande au point de vue numérique, mais ne change pas l'allure générale des courbes et on peut ainsi dégager quelques faits généraux concernant les propriétés des sulfures de zinc-cadmium ; seul, le ZnCdS, 50 o/o, 50 o/o préparation (3), présente quelques singularités.

Le fait le plus saillant dans le comportement général des substances est la différence fondamentale de l'effet de température suivant que l'excitation se fait dans la bande d'absorption fondamentale du réseau cristallin ou en dehors de cette bande :

a) si l'excitation a lieu dans l'absorption fondamentale, l'intensité de la luminescence commence par croître rapidement quand la température diminue, puis elle atteint une valeur limite où elle se fixe (1). C'est là le phénomène attendu, l'intensité des retours sans émission diminue avec la température, jusqu'à devenir pratiquement nulle ;

b) si l'excitation a lieu en dehors de la bande d'absorption principale, l'intensité de la luminescence commence généralement par croître quand la température diminue, mais elle passe rapidement par un maximum pour décroître ensuite régulièrement. Ceci n'a plus rien à voir avec l'émission de Kroeger ; il est en effet impossible d'exciter cette émission par une longueur d'onde située en dehors de l'absorption principale. Nous avons vérifié cette impossibilité dans le cas du sulfure 50 o/o ; 50 o/o excité par la raie bleue 4 360, bien que pour ce sulfure le spectre de Kroeger ait une longueur d'onde plus grande que 4 360 et que son émission ne contredirait pas la règle de Stokes.

(1) Sur certaines figures les courbes s'arrêtent à — 140°. C'est le cas pour les substances où l'émission de Kröger devenait trop intense en dessous de cette température. Comme elle était arrêtée par le filtre, l'intensité semblait diminuer, mais cela n'avait rien à voir avec les transitions sans émission.

Il est clair que la diminution de l'intensité vers les basses températures est due au fait que, pour ce type d'excitation, presque toute la lumière a le caractère de la phosphorescence qui gèle aux basses températures. Cette explication n'est cependant pas suffisante, car le phénomène invoqué ne devrait avoir d'influence que sur le temps d'établissement du régime permanent et non sur l'intensité quand le régime est établi.

Quand la teneur en cadmium augmente, successivement les raies 3 650 Å, 4 050 et 4 360 entrent dans l'absorption fondamentale et les courbes correspondantes passent du type *b* à maximum, au type *a* avec valeur limite. Il est remarquable d'observer que la raie 4 050 pour les phosphores à 50 o/o de Cd et 3 340 pour le ZnS pur sont très près de la limite de l'absorption principale, si bien que leur place réelle peut être douteuse. Toutefois, l'examen des courbes de température permet de ranger 4 050 en dehors de l'absorption principale du phosphore à 50 o/o de Cd (tout au moins pour les préparations 1 et 2) et 3 340 dans l'absorption principale du sulfure de zinc pur. On peut confirmer ce classement par l'examen de la luminescence brève. Ceci confirme en outre le rôle joué par la phosphorescence pour la diminution de l'intensité vers les basses températures dans les cas des courbes à maximum.

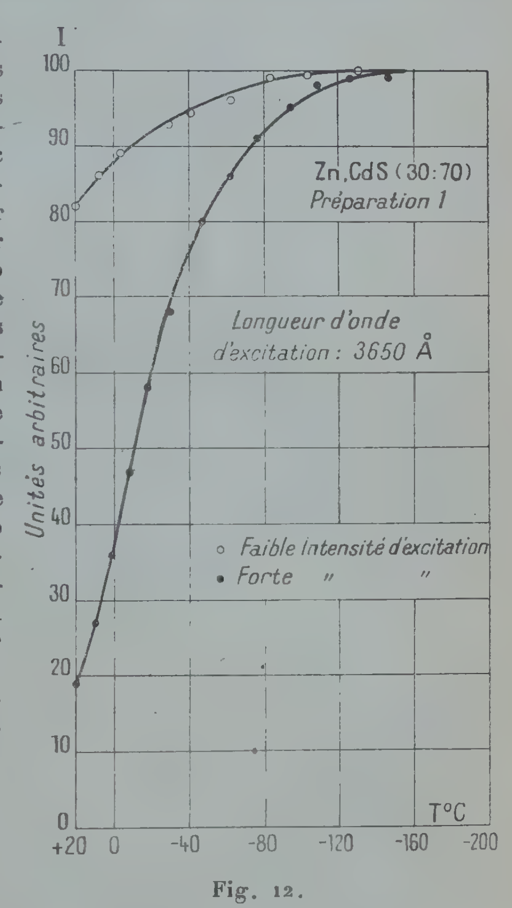


Fig. 12.

Pour étudier l'influence des différents facteurs sur la transition sans émission lumineuse, il faudra comparer les courbes relatives à l'exci-

tation *dans l'absorption principale.* Le rapport de l'intensité à une température donnée et de l'intensité limite fournit une estimation de l'importance des chocs multiples. Il y a cependant des précautions à prendre pour ce genre de comparaison ; les courbes de températures ne sont pas indépendantes de l'intensité de l'excitation. Pour la commodité de l'exposé, l'étude détaillée de ce phénomène n'est abordée que plus loin. La figure 12 montre deux courbes de température relatives aux Zn, CdS à 70 o/o de cadmium et la raie 3 650 ; la courbe très aplatie correspond à une intensité 300 fois plus grande que celle qui a été utilisée pour mesurer l'autre, la courbe étant ramenée au même maximum par réduction d'ordonnées. On voit que l'influence de l'intensité d'excitation est très grande et que, pour étudier l'influence d'un facteur tel que la teneur en cadmium, le mode de préparation ou la longueur d'onde d'excitation sur les chocs multiples, il ne faut comparer que les courbes qui correspondent à la même intensité d'excitation. Cette condition n'est pas toujours facile à réaliser, mais il suffit que les deux courbes se recoupent pour pouvoir effectuer une comparaison avec certitude.

Influence de la préparation (voir figures 7, 10, 11). — Le rôle de la préparation est particulièrement intéressant à étudier par comparaison des préparations 1 et 2. En confrontant les courbes relatives à des phosphores de même composition, il apparaît de manière évidente que les retours sans émission jouent un plus grand rôle dans les phosphores de la préparation 2 que dans ceux de la préparation 1. On peut d'ailleurs toujours trouver une raie d'excitation pour laquelle les courbes correspondantes se recoupent et permettent une comparaison sûre. On voit de plus, que cette influence du mode de préparation s'exerce bien dans le sens prévu. La calcination à 1 100° suivie d'un refroidissement rapide doit déformer le réseau cristallin plus que la calcination à 800°. Il en résultera un plus grand nombre de défauts dans le cristal pour lesquels les atomes n'occuperont pas leurs places correctes. Cette distorsion se traduira par une plus grande anharmonicité du potentiel et, donc, par une augmentation de la probabilité de chocs multiples.

Cette considération est évidemment schématique, mais elle a sûrement une certaine valeur puisque, en dehors de la température de calcination, les préparations 1 et 2 sont absolument identiques. La préparation 3 montre une fréquence de chocs multiples nettement inférieure à celle des deux premières (avec l'exception signalée du 50 o/o, 50 o/o). L'effet s'exerce bien dans le sens prévu puisqu'on admettait que leur mode de préparation donnait à ces phosphores une structure très régulière. Toutefois, le nombre de facteurs qui jouent dans ce cas-là est beaucoup plus grand et, bien que l'influence sur les courbes de température soit plus grande, cette comparaison est moins directement convaincante que la comparaison 1-2.

Influence de la teneur en cadmium (voir figures 6, 7, 8, 9). — Celle-ci apparaît évidente sur les courbes ; l'importance des chocs multiples augmente avec la teneur en cadmium. En particulier, la température à laquelle l'intensité limite est atteinte, recule régulièrement de — 50° environ pour le sulfure de zinc pur, jusqu'à — 140° et au delà pour le sulfure à 70 o/o de cadmium. On peut interpréter cette influence de la teneur en cadmium comme une forme particulière de l'influence du mode de préparation. Le réseau cristallin de sulfure de cadmium est, en quelque sorte, plus lâche, plus sensible à l'influence de la température que celui du sulfure de zinc. Cela ressort facilement de la considération des différentes constantes physiques : les températures de transformation s'abaissent régulièrement quand on augmente la teneur en cadmium. L'énergie nécessaire à la formation de défauts dans le réseau est plus faible et, par conséquent, une même température de calcination provoquera beaucoup plus de défauts dans un sulfure à forte teneur en cadmium ; il s'ensuivra une plus grande intensité de chocs multiples.

Influence de la longueur d'onde d'excitation. — C'est particulièrement pour étudier l'effet de longueur d'onde qu'il est nécessaire de prendre des précautions signalées plus haut. En effet, les intensités des différentes lignes du mercure données par notre lampe étaient si différentes qu'il était impossible d'obtenir directement des courbes qui se recoupent. Cependant, en combinant différents filtres, nous avons pu réaliser cette condition pour certaines courbes. Par exemple, dans la figure 9, pour les raies 4 050, 3 650, 3 340 et 3 120 (¹) toutes les courbes ont un point commun entre + 20° et — 10°, mais les valeurs limites de l'intensité sont d'autant plus grandes que la longueur d'onde est plus courte. A 20° les transitions sans émission sont donc plus intenses pour les longueurs d'onde d'excitation courte.

TABLEAU II

Excitation	I 20°	I Limite
4 050	20	95
3 650	19	100
3 340	19	113
3 120	18	119

Zn *30 o/o*, CdS *70 o/o. Préparation 1.*

De même, la température où l'intensité limite est atteinte, diminue avec la longueur d'ondes. Ceci a pu être vérifié en particulier sur le

(¹) La courbe relative à 4 360 a été ramenée sur la figure par réduction d'ordonnée et ne doit pas être comparée aux autres.

phosphore 70 o/o de Cd de la préparation (3) où l'effet n'est pas masqué par le spectre de Kroeger (1). L'influence de la longueur d'onde est donc parfaitement nette. Il semble que cela constitue une vérification de la formule en $(T)^{\frac{\Delta E}{h\nu}}$, mais il faut, dans ce cas, admettre que les retours par chocs multiples s'effectuent très rapidement après l'excitation de l'électron, avant que l'électron ait eu le temps de diffuser vers le bas de la bande C, diffusion qui, nous l'avons vu, doit être considérée comme très rapide, les bandes de luminescence étant parfaitement indifférentes à la longueur d'onde de l'excitation. Si le retour par choc multiple s'effectuait comme le retour lumineux, une fois l'électron en équilibre thermique dans la bande C, il ne pourrait y avoir aucune influence de la longueur d'onde d'excitation. Le fait bien connu de la mauvaise excitabilité des sulfures par l'ultra-violet court, à température ordinaire s'explique très bien par cet effet de longueur d'onde.

Il en est de même pour l'explication donnée par Moeglich et Rompe (2) des différents effets des infra-rouges de courte et de grande longueur d'onde sur la phosphorescence. On sait que les premiers éteignent la phosphorescence et que les seconds, au contraire, l'accélèrent (Il s'agit là de l'effet principal. En fait, dans tous les cas, l'effet global est un mélange d'accélération et d'extinction dans des proportions variables avec la longueur d'onde). On ramène ces deux phénomènes au même processus ; l'infra-rouge libère les électrons des termes piège pour les faire passer dans la bande de conductibilité, ce qui aurait pour effet d'accélérer l'émission de la phosphorescence (M. Curie, 1922) ; mais, si la longueur d'onde de l'infra-rouge est assez courte, l'électron est élevé très haut, ce qui favorise les chocs multiples. Cet électron a donc une grande probabilité d'être perdu pour l'émission lumineuse ; il y a extinction. Cette explication est confirmée par la preuve directe de l'effet de la longueur d'onde d'excitation sur les transitions sans émission lumineuse. Mais à basse température, ces transitions n'existent plus, et on peut vérifier expérimentalement que l'extinction par l'infra-rouge disparaît alors, pour faire place à une pure accélération de la phosphorescence. Il se peut donc bien que l'effet extincteur des infra-rouges rentre dans le cadre général des phénomènes de transition sans émission que nous étudions.

Cependant, se basant sur le fait que l'action extinctrice du proche infra-rouge semble se limiter aux sulfures et aux séléniures et en s'appuyant sur des mesures de photoconductivité, on rapporte aussi cet effet extincteur à une perturbation électronique dans les atomes de soufre (P. Lenard, Maurice Curie).

(1) Ces courbes n'ont pas été reproduites faute de place.
(2) Möglich et Rompe. *Phys. Zeit.*, **41** (1940), 236.

Rôle de l'intensité d'excitation. — En l'absence de tout phénomène de perte et en régime permanent, on doit s'attendre à ce que le nombre de quanta émis par unité de temps, soit égal au nombre de quanta d'excitations absorbés, malgré le mécanisme bimoléculaire de l'émission luminescente.

Cependant, Riehl (1) a, le premier, signalé que l'intensité de la luminescence n'était pas strictement proportionnelle à l'intensité d'excitation, le rapport $\frac{I}{A} = \frac{\text{luminescence}}{\text{excitation}}$ augmentant légèrement quand A augmente. Riehl a proposé une explication faisant intervenir les retours sans émission lumineuse. Du fait du caractère bimoléculaire de la luminescence, la vie moyenne d'un électron dans l'état excité est plus courte quand la concentration d'électrons dans la bande C est plus grande. Dans ce cas-là, il aura moins de temps à sa disposition pour retomber par chocs multiples, les pertes diminueront, le rendement sera donc meilleur si la concentration d'électrons est grande, c'est-à-dire si l'excitation est forte.

En y regardant d'un peu près, on voit que cette explication ne peut avoir de valeur qu'à l'aide d'une hypothèse supplémentaire. En effet, *a priori*, la probabilité d'un choc multiple sera proportionnelle au nombre d'électrons excités et au nombre de trous disponibles dans un état stable. C'est exactement ce qui est admis par Moeglich et Rompe dans leur démonstration statistique. Les retours sans émission auraient donc un caractère bimoléculaire comme l'émission lumineuse elle-même et une variation dans la concentration des électrons excités ne changera rien à l'intensité relative des deux processus.

Pour rattacher l'effet Riehl aux chocs multiples ou à tout autre processus de retours sans émission, il nous semble donc nécessaire d'admettre que la fréquence de ce processus n'est pas proportionnelle à n^2 (n nombre d'électrons excités). Si on admet que la probabilité des chocs multiples est simplement proportionnelle à n, alors l'effet Riehl s'expliquera de lui-même, l'émission lumineuse proportionnelle à n^2 l'emportant toujours de plus en plus quand n augmente. L'effet mesuré par Riehl était très faible, mais si on peut descendre à des intensités très faibles, il est clair qu'on devra trouver un effet très important, le rapport $\frac{I}{A}$ devant finalement tendre vers 0. C'est pourquoi nous avons mesuré l'effet Riehl en cherchant à descendre aussi bas que nous le permettait nos appareils de mesure. Le montage expérimental était du même type que celui réalisé pour la mesure de l'effet de température (fig. 13).

La lumière de la source passait à travers un filtre Corning UV qui ne laisse passer que la raie = 3 650. La substance à étudier était tassée dans une capsule métallique plate, dont le fond faisait un angle de 45° avec l'horizontale. Une lame de quartz envoyait une

(1) Riehl. *Zeit. f. Tech. Physik*, **20** (1939), 152.

partie de l'intensité d'excitation dans une cellule à ultra-violet couplée à un amplificateur à courant continu. La cellule de mesure, toujours protégée par un filtre contre l'ultra-violet d'excitation était placée le plus près possible du phosphore, de façon à utiliser un grand angle solide. La mesure était très simple ; on introduisait près la source des filtres faisant varier l'intensité d'excitation, on mesurait à chaque fois, le courant des cellules après amplification. On ne peut guère mesurer ainsi que des intensités variant dans le rapport de 1 à 100 (sensibilité des microampèremètres). Pour couvrir un plus grand domaine d'intensité, on modifiait dans un rapport connu le rapport intensité de la source, sensibilité des cellules, et on recommençait une nouvelle série de mesures recoupant la première. Cette opération s'effectuait de manière très simple à l'aide de filtres dont l'absorption était la même pour toutes les longueurs d'ondes. En portant ces filtres soit entre la source et le sulfure, soit entre le sulfure et la cellule, on avait des lectures du même ordre de grandeur au microampèremètre de mesure (les mêmes en l'absence d'effet Riehl), mais dans un domaine différent de l'intensité d'excitation. Pour vérifier la linéarité des cellules, on remplaçait le phosphore par un écran de magnésie et on enlevait le filtre protecteur de la cellule de mesure. Celle-ci était sensible à la radiation excitatrice diffusée et ses indications devaient être alors strictement proportionnelles à celle de la cellule à ultra-violet. Grâce à la bonne sensibilité de l'ensemble cellule, amplificateur, nous avons pu descendre à des intensités si basses que la luminescence du phosphore était à peine visible, pour un œil parfaitement adapté au noir. D'autre part, le remplacement du monochromateur par un simple filtre permettait d'utiliser aussi de fortes intensités.

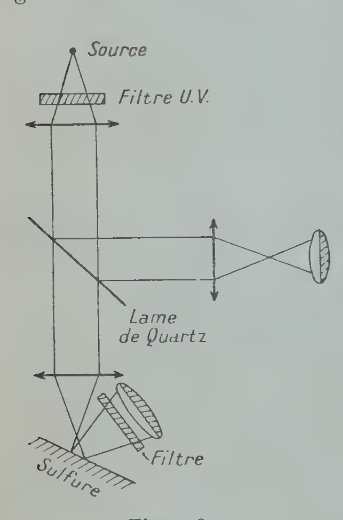


Fig. 13.

Nous avons effectué ces mesures sur les phosphores de la première série, mais pour le sulfure de zinc pur, le phénomène est sûrement compliqué par le fait que 3 650 Å est en dehors de l'absorption principale. Les résultats sont représentés (fig. 14) par un graphique en A intensité d'excitation, $\frac{I}{A} = \frac{\text{luminescence}}{\text{excitation}}$. S'il n'y avait pas d'effet Riehl, les courbes seraient des horizontales, de hauteur quelconque d'ailleurs, puisque les unités sont arbitraires.

Les résultats sont parfaitement conformes aux prévisions : pour les fortes valeurs de A les courbes ont une asymptote horizontale et tendent vers o quand A tend vers o. Les substances se rangent par rapport à l'effet Riehl, comme par rapport à l'effet de température, les courbes se détachent de leurs asymptotes pour des valeurs différentes de A. L'effet Riehl étant plus important quand la teneur en

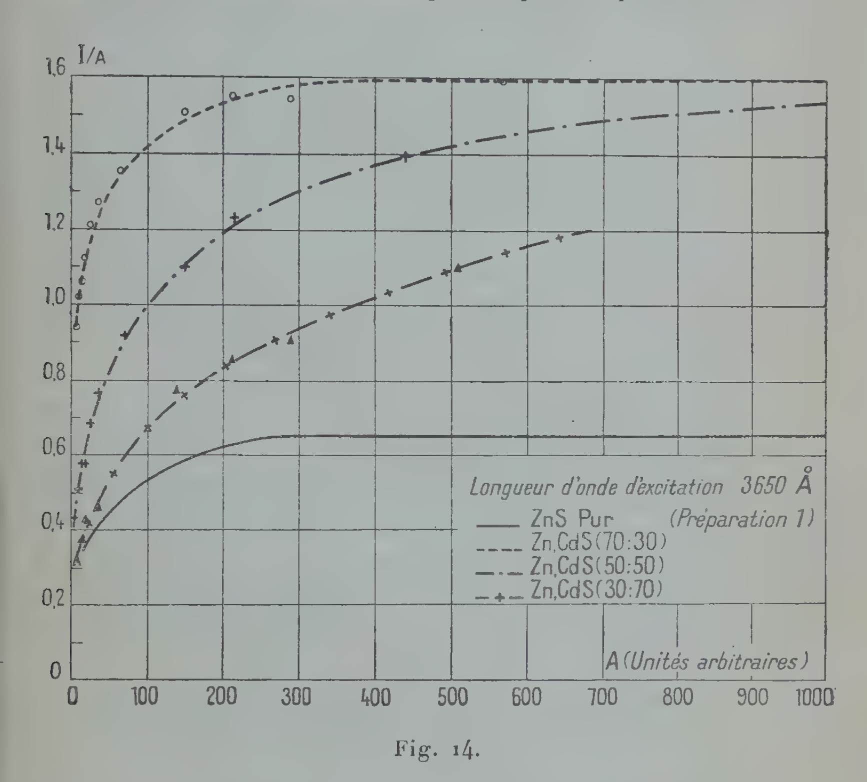


Fig. 14.

cadmium est plus grande. Ceci confirme que l'effet Riehl est bien la conséquence du même processus de transitions sans émission que celui mis en lumière par l'effet de température.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons mesuré l'effet Riehl à différentes températures. Pour le phosphore à 70 o/o de cadmium, les résultats sont donnés par le tableau III, comportant les valeurs de A et les valeurs correspondantes de $\frac{I}{A}$ pour différentes longueurs d'onde d'excitation.

TABLEAU III

t C°	A	$\frac{I}{A} = 4\,360$ Å	$= 4\,050$ Å	$= 3\,650$ Å
— 140	100	0,99	0,98	0,97
	56	1	1	1
	40	0,99	0,95	0,99
	27	1	0,97	0,98
— 50	100	0,85	0,85	0,76
	56	0,80	0,84	0,73
	40	0,82	0,83	0,66
	27	0,82	0,78	0,58
+ 20°	100	0,30	0,26	0,24
	56	0,26	0,23	0,21
	40	0,24	0,20	0,19
	27	0,20	0,17	0,17

Dans ce tableau, tous les rapports $\frac{I}{A}$ ont été réduits de telle façon que $\frac{I}{A} = 1$ quand A a sa valeur maximum pour $t = -140°$ C.

Le résultat est convaincant, l'effet Riehl disparaît quand l'intensité limite est atteinte. C'est donc à un phénomène de perte étudié par l'effet de température qu'il faut attribuer le caractère de réaction monomoléculaire qui permet d'expliquer l'effet Riehl. Cela explique également que l'effet de température dépend fortement de l'intensité d'excitation elle-même, comme nous l'avons déjà vu avant la comparaison des différentes courbes (fig. 12).

Calcul de l'effet Riehl. — Soit n le nombre d'électrons excités. En l'absence de transition sans émission, on peut écrire l'équation :

$$dn = \mathrm{A}dt - \beta n^2 dt. \qquad (16)$$

A nombre de photons absorbés par seconde, β coefficient de probabilité de la recombinaison électron — trou, avec émission d'un quantum de luminescence. L'intensité de la luminescence est $\mathrm{I} = \beta n^2$. Cette équation n'est valable que si le nombre de trous dans les termes activateurs est égal au nombre d'électrons de la bande C. Ceci exige que le nombre d'atomes activateurs par unité de volume soit supérieur au nombre d'électrons excités, ce qui est, pratiquement, toujours le cas, les phénomènes de saturation n'apparaissant que dans l'excitation par électrons, avec haute densité d'excitation.

D'autre part, on considère les phénomènes de phosphorescence,

comme négligeables, ce qui est possible si l'excitation a lieu dans l'absorption principale.

Si on fait $A = 0$, on obtient la décroissance de l'intensité quand on arrête l'excitation :

$$I = \frac{I_0}{(\beta t n_0 + 1)^2} \qquad \text{pour } t = 0,\ I = I_0 = \beta n^2.$$

On voit que l'équation (16) permet de retrouver la loi expérimentale (hyperbole du 2e degré).

De même, quand on excite par éclairs très brefs, si A_0 représente le nombre de photons absorbés de l'éclair, on a $n_0 = A_0$, $I_0 = \beta A_0^2$. L'intensité initiale augmente comme le carré de l'intensité des éclairs. C'est l'expérience d'Antonow Romanowsky. Le nombre total de photons réémis : $\int_0^\infty I dt$ reste évidemment égal à $n_0 = A_0$.

L'équation (16) rend donc bien compte des faits expérimentaux connus sur l'émission de la luminescence brève.

En régime permanent, $dn = 0$ par définition, et on a :

$$A = \beta n^2 = I$$
$$n = \sqrt{\frac{A}{\beta}}.$$

Si nous introduisons maintenant un phénomène de retours sans émission, de caractère monomoléculaire, le coefficient de probabilité étant γ, l'équation 16 devient :

$$dn = A dt - \gamma n dt - \beta n^2 dt \tag{17}$$

ou, en régime permanent :

$$A = \gamma n + \beta n^2 \qquad \text{avec toujours } I = \beta n^2,$$

il vient :

$$\frac{\gamma^2}{\beta} = \frac{(A - I)^2}{I}.$$

Cette équation du second degré en $\frac{I}{A}$ donne :

$$\frac{I}{A} = 1 - \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{4\beta A}{\gamma^2}}}. \tag{18}$$

$\frac{I}{A}$ tend bien vers 1 quand A devient infini, la distance de la courbe à son asymptote dépendant uniquement du terme $\frac{4\beta}{\gamma^2}A$. D'autre part, quand A tend vers C, on a :

$$\frac{I}{A} \sim \frac{\beta}{\gamma^2} A.$$

Ceci correspond bien à l'aspect des courbes expérimentales. Pour un phosphore ayant un γ plus petit (moins grande teneur en Cd), quand on fait décroître l'excitation, le rapport $\frac{I}{A}$ reste plus longtemps à peu près égal à sa valeur asymptotique, puis se met brusquement à tendre vers o avec une très grande pente.

On peut d'ailleurs essayer de représenter les points expérimentaux de l'effet Riehl par une formule telle que :

$$\frac{I}{A} = B\left(1 - \frac{2}{1 + \sqrt{1 + KA}}\right)$$

le coefficient B tenant compte de l'arbitraire dans les unités. L'accord est très bon.

TROISIÈME PARTIE

DISCUSSION DES RÉSULTATS

Du point de vue qualitatif, le phénomène des transitions sans émission, paraît bien correspondre aux prévisions théoriques de la théorie de Moeglich et Rompe, comme l'effet des défauts du cristal et celui de la longueur d'onde d'excitation. Cela ne suffit pas cependant pour affirmer que nous avons établi expérimentalement la justesse de cette théorie ; il faudrait, pour cela, calculer à partir des courbes, la probabilité des chocs multiples à différentes températures et vérifier à partir de ces valeurs la loi en $(T)^{\frac{\Delta E}{h\nu}}$. *A priori*, il est peu probable qu'un tel procédé réussisse, l'étude de l'effet Riehl nous a montré déjà avec certitude que tous les points expérimentaux n'entraient pas dans le schéma de Moeglich et Rompe qui ne prévoyait pas un caractère monomoléculaire des retours par chocs multiples. Pour calculer, à partir des données expérimentales, la probabilité des chocs multiples, il faudra tenir compte de ce fait. Or tout ce que montre l'effet Riehl c'est que la fréquence des retours sans émission est, en partie au moins, proportionnelle au nombre d'électrons excités, mais il n'est pas sûr qu'il n'existe pas un terme proportionnel à n^2, qui n'interviendrait pas dans l'effet Riehl, mais seulement dans l'effet de la température. On pourrait écrire en effet :

$$A = \beta n^2 + \gamma n + \gamma' n^2,$$

ce qui nous conduirait à une formule telle que :

$$\frac{I}{A} = \frac{\beta}{\beta + \gamma'}\left(1 - \frac{2}{1 + \sqrt{1 + \frac{4(\beta + \gamma')}{\gamma^2} A}}\right)$$

La seule différence avec l'effet Riehl calculé plus haut étant que la valeur limite de $\frac{I}{A}$ n'est pas 1, fait qui ne pourrait être mis en évidence que par une étude exacte de rendement quantique pour de très grandes valeurs de A. Nous nous proposons cependant de voir, simplement à partir de nos données expérimentales, s'il est possible de conclure à la présence ou à l'absence d'un terme tel que $\gamma' n^2$ dans la probabilité de retour sans émission lumineuse.

Si un tel terme existe, il aura pour effet que les courbes de températures expérimentales seront, en fait, la somme de deux courbes, l'une se déformant quand on change l'intensité d'excitation et correspond au terme γn et l'autre ne se déformant pas. Or, on peut calculer $\frac{\gamma}{\sqrt{\beta}}$ à toutes les températures, grâce à la formule :

$$\frac{\gamma}{\sqrt{\beta}} = \frac{A - I}{\sqrt{I}}$$

où on prend simplement pour A l'intensité limite à basse température. Si le terme en n^2 n'existe pas, ce calcul aura un sens et on devra trouver la même valeur de $\frac{\gamma}{\sqrt{\beta}}$ quelle que soit l'intensité d'excitation avec laquelle la courbe de température a été mesurée.

Si on applique ce critérium aux données de la figure 12, on trouve pour la courbe de faible intensité à la température de 20° :

$$\frac{\gamma}{\sqrt{\beta}} = \frac{81}{\sqrt{19}} = 18$$

et pour l'intensité 300 fois plus forte :

$$\frac{\gamma}{\sqrt{\beta}} = \frac{18 \times 300}{\sqrt{82 \times 300}} = 35$$

la divergence entre les valeurs est grande, la courbe prise à forte intensité n'est pas aussi plate que l'indiquerait le calcul théorique simple que nous avons fait, et il semblerait qu'il existe un terme $\gamma' n^2$. Cependant, ceci n'est pas sûr parce que le calcul que nous avons fait est un peu simpliste. Nous avons simplement considéré le nombre total d'électrons excités, ce qui revient à admettre que l'émission a lieu dans un certain volume de cristal, la concentration d'électrons excités étant uniforme dans tout ce volume. En réalité, il n'en est pas ainsi, l'absorption de la lumière d'excitation est, bien entendu, exponentielle et l'émission lumineuse totale est la somme de l'émission de plusieurs couches d'autant moins excitées qu'elles sont plus profondes. En raison de la présence simultanée de termes en n et n^2 dans les probabilités de transition des électrons, l'effet global ne sera pas le même que celui d'une couche ayant une excitation uniforme en profondeur. En particulier, l'existence des couches profondes, peu exci-

tées, où, par conséquent, les chocs multiples l'emporteront, peut empêcher l'effet d'une augmentation de l'intensité d'excitation d'être aussi fort que l'indiquait le calcul simple.

Le calcul permet de vérifier facilement ce point de vue. Soit K le coefficient d'absorption de la lumière d'excitation et A_0 l'intensité incidente par unité de surface. Si A est l'intensité à une profondeur x dans le cristal, on a pour l'intensité absorbée dans une couche $x + dx$:

$$dA = -KAdx \qquad A = A_0 e^{-Kx}.$$

Si nous rappelons dn le nombre d'électrons excités qui se trouvent dans la couche d'épaisseur dx, les transitions par chocs multiples seront proportionnelles à la concentration $\frac{dn}{dx}$ et les transitions avec émission à $\left|\frac{dn}{dx}\right|^2$.

Nous pouvons écrire comme plus haut l'équation :

$$dA = \gamma \left|\frac{dn}{dx}\right| dx + \beta \left|\frac{dn}{dx}\right|^2 dx$$

ou, en tenant compte du fait que $\frac{dA}{dx}$, $\frac{dn}{dx}$ et $\frac{dI}{dx}$ doivent être négatifs :

$$-\frac{dA}{dx} = -\gamma\frac{dn}{dx} + \beta\left(\frac{dn}{dx}\right)^2 \qquad \text{avec :} \qquad -\frac{dI}{dx} = \beta\left(\frac{dn}{dx}\right)^2$$

$$\frac{dA}{dx} = \gamma\frac{dn}{dx} + \frac{dI}{dx}$$

$$-\frac{\gamma^2}{\beta}\frac{dI}{dx} = \left(\frac{dA}{dx} - \frac{dI}{dx}\right)^2.$$

Cette équation du second degré donne :

$$\frac{dI}{dx} = \frac{dA}{dx} - \frac{2\frac{dA}{dx}}{1 + \sqrt{1 - \frac{4\beta}{\gamma^2}\frac{dA}{dx}}}$$

$$dI = dA - \frac{2dA}{1 + \sqrt{1 + \frac{4\beta}{\gamma^2}KA}}$$

d'où on peut tirer par une intégration facile, l'intensité totale de la luminescence :

$$I_0 = A_0 - 2\left(\frac{2A_0}{1 + \sqrt{1 + \frac{4\beta KA_0}{\gamma^2}}} - \frac{\gamma^2}{2\beta K} L \frac{1 + \sqrt{1 + \frac{4\beta K}{\gamma^2}A_0}}{2}\right)$$

d'où finalement :

$$\left.\begin{aligned} I_0 = A_0 - & \frac{2A_0}{1+\sqrt{1+\frac{4\beta K}{\gamma^2}A_0}} \\ & - 2\left(\frac{A_0}{1+\sqrt{1+\frac{4\beta K}{\gamma^2}A_0}} - \frac{\gamma^2}{2\beta K} L \frac{1+\sqrt{1+\frac{4\beta K}{\gamma^2}A_0}}{2}\right) \end{aligned}\right\} \quad (19)$$

Cette formule diffère de la formule (18) par l'adjonction du terme entre parenthèses et le remplacement de $\frac{\gamma^2}{\beta}$ par $\frac{\gamma^2}{\beta K}$. La répartition non uniforme de l'énergie d'excitation a donc pour effet de renforcer les pertes et de diminuer le rendement quantique. En particulier pour des grandes valeurs $\frac{\beta K}{\gamma^2}$ A, le terme en logarithme devient négligeable et les pertes sont doubles de celles que l'on calcule dans le cas d'une répartition uniforme.

Ce calcul ne s'applique que si l'épaisseur de la couche émettrice est plus grande que le parcours des électrons dans la bande de conductivité, ce qui est généralement le cas même pour les forts coefficients de l'absorption principale.

Si on calcule maintenant la valeur de $\frac{\gamma}{\sqrt{\beta K}}$ grâce à cette formule à 20°, avec les données de la figure 12, on trouve :

$$\frac{\gamma}{\sqrt{\beta K}} = 12 \qquad \text{excitation faible}$$

$$\frac{\gamma}{\sqrt{\beta K}} = 17 \qquad \text{excitation forte.}$$

La divergence est beaucoup moins forte, mais existe tout de même.

Il faut cependant remarquer qu'une erreur de 2 o/o sur l'intensité forte à 20° suffit à amener les deux valeurs en coïncidence. On p ut donc affirmer que, s'il existe des retours sans émission dont la probabilité soit proportionnelle à n^2, ceux-ci n'affectent à 20° le rendement que de quelques o/o. Vu la précision des expériences et les causes multiples d'erreurs, telles, en particulier, que la fatigue et le noircissement rapide de la substance aux fortes intensités, on peut affirmer que les transitions sans émission que nous avons étudiées sont de nature « monomoléculaire ».

Si on admet ce point de vue, la confrontation avec la théorie de Moeglich et Rompe devient difficile ; en effet, dans la démonstration statistique de leur formule, ils posent essentiellement que la probabilité d'un retour sans émission par chocs multiples de ε_i en ε_s sera proportionnelle à $n_i(z_s - n_s)$, ce qui est en contradiction avec les

résultats expérimentaux. Il faut, cependant, considérer que la démonstration en question ne s'applique qu'aux chocs multiples du cristal idéal et la contradiction trouvée semble confirmer qu'ils ne jouent qu'un rôle insignifiant à la température ordinaire, c'est donc aux chocs multiples résultant de l'existence de défauts du cristal qu'il faut attribuer le caractère « monomoléculaire » et ceci se conçoit assez bien, puisque la probabilité d'un retour sans émission dépendrait essentiellement du nombre de ces défauts qui est indépendant de l'excitation du phosphore.

Ce point de vue sera discuté dans la conclusion.

Vérification numérique. — Pour essayer de vérifier la loi en $(T)^{\frac{\Delta E}{h\nu}}$, on peut calculer $\frac{\gamma}{\sqrt{\beta K}}$ à partir de I et de A pris égal à l'intensité limite. Il faut naturellement prendre la formule complète qui tient compte

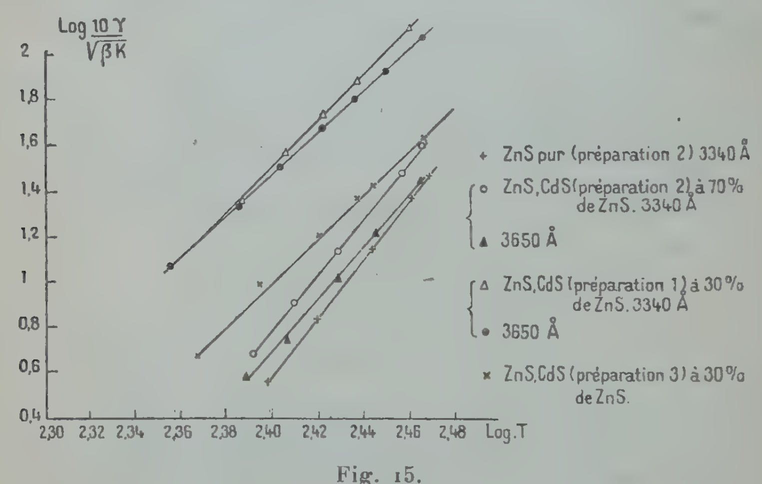


Fig. 15.

Variation de log de $\frac{\gamma}{\sqrt{\beta K}}$ en fonction de log T.

de l'absorption, ce qui donne lieu à des calculs assez longs. Encore faut-il remarquer que, dès que A — I devient petit, la moindre erreur sur I et sur A rend le calcul très imprécis.

La figure 15 montre quelques courbes représentatives de $\log 10 \frac{\gamma}{\sqrt{\beta K}}$ en fonction de log T. Les cas choisis sont ceux pour lesquels les données expérimentales sont les meilleures.

On voit qu'on peut assez bien représenter la variation de γ entre $-40°$ et $+20°$ par une loi telle que $\gamma = B(T)^a$.

Les conclusions qualitatives que nous avons tirées des courbes expérimentales en I et en T, se retrouvent assez bien dans cette nouvelle représentation :

a) l'exposant est légèrement plus grand quand la longueur d'onde d'excitation est plus courte ;

b) les fortes teneurs en cadmium, augmentent fortement B mais diminuent a.

L'augmentation de B est en accord avec l'explication donnée plus haut de l'influence du cadmium. On peut essayer d'interpréter la diminution de a. En effet, si nous considérons schématiquement qu'une transition par choc multiple a lieu de C en B, nous savons que l'électron diffuse rapidement vers le bas de C. On peut donc admettre que le saut d'énergie moyen ΔE fait par électron, dépendra à la fois, 1° de la longueur d'onde d'excitation, 2° de l'intervalle minimum de B à C qui diminue quand la teneur en cadmium augmente.

L'exposant a se comporte bien comme devrait le faire l'exposant théorique $\frac{\Delta E}{h\nu}$, malheureusement, si on prend $\Delta E = 3$ volts et $\nu = 10^{13}$, on trouve que $\frac{\Delta E}{h\nu}$ devrait être de l'ordre de 50 à 60 au lieu que a est compris entre 13 et 9.

Il y a là une nouvelle difficulté pour la théorie de Moeglich et Rompe.

Excitation en dehors de l'absorption principale. — L'intervention du coefficient d'absorption dans les formules donnant l'intensité montre qu'à température égale, on doit s'attendre à un rendement quantique beaucoup plus mauvais quand l'excitation a lieu en dehors de l'absorption principale, c'est-à-dire quand K est petit. Ceci est en contradiction avec l'observation généralement faite de la bonne excitabilité du sulfure de zinc par la raie 3 650 ; toutefois, il faut noter que ceci se rapporte à des sulfures contenant un activateur étranger, le cuivre par exemple, qui renforce nettement l'absorption. Ce n'était nullement le cas des substances que nous avons étudiées, et le rendement quantique de ces phosphores était mauvais quand on excitait en dehors de l'absorption principale. En effet, pour un phosphore à 70 o/o de Cd, il fallait réduire l'intensité de la raie bleue dans un rapport de 10 à 1, pour obtenir une luminescence d'intensité comparable à celle excitée par les dernières raies ultra-violettes ; pour un phosphore à 50 o/o de Cd, la réduction n'était que de 3 à 1 et pour celui à 30 o/o de Cd, il n'était plus nécessaire de réduire l'intensité ; dans ce cas, le rendement quantique à la température de 20° était certainement inférieur à 5 o/o. Ceci est sûrement en rapport avec un coefficient d'absorption de moins en moins grand au fur et à mesure que la longueur d'onde d'excitation s'éloigne de la limite principale d'absorption.

En principe, une telle diminution, du moins dans certaines limites, ne devrait pas s'accompagner d'une baisse de la luminescence dans le cas d'une couche épaisse de phosphore, mais on voit que l'existence d'un processus de retour sans émission « monomoléculaire » explique parfaitement ce résultat par l'augmentation des pertes quand la concentration d'électrons excités diminue.

Il faut noter, aussi, que tous les sulfures à activateurs propres n'ont pas un mauvais rendement quand on les excite en dehors de l'absorption principale. Une faible probabilité de transition sans émission ou un coefficient d'absorption pas trop faible dans la queue d'absorption suffisent à assurer une bonne excitabilité. C'était, par exemple, le cas des sulfures de la préparation (3).

On pourrait tenter d'expliquer de la même manière la diminution de l'intensité luminescente quand la température décroît. En effet, le fait que les électrons viennent occuper les termes métastables p n'explique rien ; en régime permanent, un équilibre devrait s'établir : tout électron excité finissant par retomber avec émission d'un photon quand les transitions sans émission ne se produisent plus.

Mais, dans une couche déterminée, le nombre de termes p occupés et de termes a libres augmentera quand la température décroîtra. L'absorption diminuera, qu'elle se fasse dans l'activateur (processus a — C) ou par une transition (B — p).

En fait, l'expérience montre [1] que, au fur et à mesure que la température décroît, la courbe d'absorption se déplace vers les courtes longueurs d'ondes. Le coefficient d'absorption d'une longueur d'onde déterminée diminue rapidement quand la température décroît, les chocs multiples diminuent également, mais il suffirait que la quantité $\frac{\gamma}{\sqrt{\beta K}}$ augmente pour que, finalement, les retours sans émission l'emportent de plus en plus sur la luminescence.

En réalité, le problème est plus complexe ; aux basses températures, le nombre d'électrons emmagasinés dans les termes de phosphorescence devient grand et, par conséquent, le nombre d'activateurs libres le devient aussi. Soit N ce nombre, l'intensité de la luminescence sera $\beta N.n$ et le terme N tendant vers une limite fixe, il n'est plus question de caractère bimoléculaire de la luminescence et l'explication donnée plus haut n'a plus de valeur. D'ailleurs nous avons vérifié expérimentalement que cette diminution de l'intensité aux basses températures est indépendante de l'intensité d'excitation, $\frac{I}{A}$ ne peut donc plus être représentée par une formule telle que (19). On pourrait essayer de faire un calcul complet, qui tiendrait compte du nombre d'électrons emmagasinés dans les termes p et du passage thermique

(1) Kroeger. *Loc. cit.*

de p en C qui gouverne tout le phénomène, ainsi que du nombre d'activateurs libres. Mais on se heurte à une grande difficulté due à ce que nos connaissances sur les transitions sans émission sont encore trop schématiques. Le fait expérimental que la probabilité de ces transitions soit proportionnelle à γn ne permet pas de tenir compte du nombre de possibilités offertes à un électron comme état final. Ce terme en γn suffit à bien expliquer l'effet Riehl dans le cas de l'excitation dans l'absorption principale, c'est-à-dire quand on peut écrire les équations (16) ou (17); mais on ne sait par quoi le remplacer dans le problème à traiter d'un grand nombre d'électrons sur les niveaux métastables et d'un grand nombre de places libres sur les niveaux inférieurs.

On peut faire enfin la remarque intéressante suivante dans le cas de la figure 10 ; on voit nettement que la décroissance est plus rapide dans le cas de la raie 4 360 que de la raie 4 050. Cela s'explique très bien, si on admet que l'excitation d'un électron a lieu par une transition ($B - p$) figure 4. Le niveau métastable atteint sera situé d'autant plus au-dessous de C que la longueur d'onde d'excitation sera plus grande (ceci suppose évidemment que l'intervalle énergétique p — C n'est pas le même pour tous les niveaux). L'énergie supplémentaire à fournir pour amener l'électron du niveau métastable à la bande C sera beaucoup plus grande dans le cas de l'excitation par 4 360 que dans l'autre cas, d'où une diminution plus rapide de ce phénomène quand la température décroît. Au contraire, cette différence de comportement ne s'expliquerait pas en admettant que l'absorption a lieu par le processus (a — C) à moins de faire déjà intervenir l'agitation thermique dans ce processus. Cette influence de la longueur d'onde n'est pas générale, mais les courbes de la figure 10 sont parmi les mieux déterminées, et, d'autre part, l'excitation (a — C) existe toujours et peut jouer le rôle principal.

Ainsi, dans le cas de la préparation 3 (fig. 11), où la concentration d'activateur est plus grande, il semble que la luminescence cesse de décroître à partir d'une certaine température. Ceci semble confirmer les vues de Riehl et Schoen quant à l'existence des deux types d'excitation ($B - p$) et (a — C) dont, seul, le dernier est prévu par le modèle classique. Mais il ne s'agit là que d'une indication.

CONCLUSION

Au point de vue purement théorique, le grand intérêt de la théorie des chocs multiples réside dans le fait qu'elle représente un mécanisme plausible de transitions sans émission qui rentre dans le cadre général de la théorie des interactions entre les électrons et le réseau cristal-

lin. Nous avons vu, en effet, que, en tenant compte des termes d'ordre élevés dans le développement en série du potentiel de perturbations, on montre qu'il peut exister des transitions électroniques avec émission simultanée d'un grand nombre de quanta de vibrations du réseau cristallin.

La théorie conduit à des prévisions qualitatives quant à l'influence du mode de préparation, de la teneur en cadmium et de la longueur d'onde d'excitation qui sont en accord avec l'expérience.

D'un autre côté, une étude approfondie de l'effet Riehl montre qu'il faut attribuer aux transitions sans émission un caractère monomoléculaire au lieu du caractère bimoléculaire attribué aux chocs multiples dans l'étude statistique, et il semblerait que ce soit là une objection très grave.

On peut toutefois faire la remarque suivante. La théorie telle qu'elle a été développée s'applique au cristal idéal. Mais on a déjà fait la remarque que l'existence de défauts dans le cristal, en augmentant, en certains points, l'anharmonicité du potentiel, augmenterait la probabilité des chocs multiples et que ce sont ces chocs multiples, provoqués par les défauts du cristal, qui jouent un rôle prépondérant à la température ordinaire.

De telles transitions sans émission rentreront bien dans le concept de choc multiple, mais on ne peut pas leur appliquer les résultats statistiques puisque le nombre des défauts, qui est indépendant de l'intensité d'excitation, jouera ici un rôle déterminant. Il se pourrait donc bien qu'il n'y ait pas contradiction absolue, mais plutôt développement insuffisant de la théorie relative aux cristaux réels.

La deuxième difficulté à laquelle se heurte la théorie est que, pour la plupart des corps, on peut écrire entre + 20° et — 50° qu'on a :

$$\gamma = B(T)^a \qquad 9 < a < 13$$

tout au moins comme formule d'interpolation.

Or, la loi en $(T)^{\frac{\Delta E}{h\nu}}$ devrait donner $\frac{\Delta E}{h\nu} = 50$ et ne peut s'appliquer en toute rigueur que si on a :

$$\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \backsim \frac{kT}{h\nu} > 1.$$

Il est plus difficile de voir comment la contradiction pourrait être résolue, mais il n'est pas sûr qu'il soit nécessaire de rejeter complètement la théorie. En effet, les autres types de théorie de transitions

sans émission [1] font, en général, intervenir des lois en $e^{-\frac{\Delta E}{kT}}$ qui sont encore bien plus éloignées de nos résultats expérimentaux.

Du point de vue expérimental, il serait intéressant de voir s'il apparaît à haute température des transitions sans émission de caractère bimoléculaire qui correspondraient aux chocs multiples du cristal idéal, tel que les prévoit la théorie de Moeglich et Rompe.

[1] Mott et Gurney. *Trans. of Far. Society*, **35** (1939), 94.

SUR LA PROPAGATION DES ONDES ELECTROMAGNÉTIQUES DANS LES MILIEUX STRATIFIÉS

Par Florin ABELÈS

SOMMAIRE. — Les milieux stratifiés que l'on envisage sont composés de plusieurs milieux homogènes et isotroppes, limités par des faces planes et parallèles. Les ondes qui s'y propagent sont des ondes sinusoïdales planes d'orientation quelconque. Le cas des milieux conducteurs est ramené, du point de vue formel, à celui des milieux non conducteurs. Les équations de Maxwell étant intégrées *a priori* par des ondes sinusoïdales planes, le problème qui se pose est celui de la détermination des constantes d'intégration en vue de satisfaire aux conditions aux limites. On a alors à résoudre un système de $2p$ équations linéaires à $2p$ inconnues. On le résout d'abord par des formules de récurrence qui permettent de passer du cas de $2p$ équations à celui de $2(p+1)$ équations. Pour mieux comprendre le mécanisme de la propagation des ondes dans de tels milieux, on étudie les ondes non seulement aux deux extrémités, mais aussi à l'intérieur des milieux. On insiste sur l'aspect physique relié à l'aspect mathématique de la question. On indique les formules obtenues par sommation des rayons réfléchis un nombre inégal de fois et l'on présente sous forme explicite les expressions des coefficients (complexes) de réflexion et de transmission dus à un tel milieu stratifié. A partir de ces quantités, on déduira facilement tous les renseignements concernant l'effet d'un tel milieu sur une onde incidente du type envisagé. On énonce et commente trois théorèmes généraux.

1. Introduction. — Le présent mémoire expose une étude faite en vue des applications à un empilement de lames minces dans le domaine de l'optique. Etant donné que l'optique et l'électricité ont le même point de départ, à savoir les équations de Maxwell, il est évident que notre problème doit trouver son analogue dans le domaine électrique. Du point de vue mathématique, l'analogie peut être poussée plus loin, car on aura à intégrer une équation d'onde. Ainsi, dans le cas particulier où la distribution des milieux est périodique (deux milieux, d'indices n_1 et n_2 et de même épaisseur, qui alternent), nous retrouvons un problème traité par van der Pol et Strutt (1) : c'est celui de l'équation de Hill à profil rectangulaire.

Dans le cas des ondes électroniques, le potentiel remplace le carré de l'indice et un problème analogue au précédent a été étudié par de Kronig et Penney (2) pour l'interaction d'un électron avec les autres électrons d'un réseau cristallin. D'ailleurs le cas où le milieu est périodique est le seul qui, à ma connaissance, ait été étudié. Il a permis à Laue de faire la théorie de la diffraction des rayons X par les cristaux (3) ; il permet aussi d'étudier la propagation de la lumière dans les liquides stratifiés par les ultrasons et de faire la théorie du réseau optique. Ainsi qu'on le verra, notre problème, qui est celui de l'intégration des équations de Maxwell avec des conditions aux limites données, se ramène à celui de la résolution d'un système d'équations linéaires. Ce dernier, dont je donne la solution dans ce qui suit, n'est pas sans ressemblance avec celui auquel aboutit Smith dans un travail sur la transmission et la réflexion de la lumière par une pile de glaces (4). La solution que je propose est basée sur un procédé tout à fait différent de celui employé par Smith et qui me paraît être mieux adapté au problème qui me préoccupe.

2. **Hypothèses.** — Nous partirons des équations de Maxwell mais on peut aussi, ainsi qu'on le verra plus loin, appliquer le procédé plus ancien qui consiste à sommer les amplitudes des rayons réfléchis un nombre inégal de fois. Etant donné que les résultats obtenus par cette dernière méthode ne sont pas simples, je les indique uniquement à titre d'exemple. Nous envisagerons des ondes planes, c'est-à-dire que nous supposerons que le faisceau de lumière incidente est formé de rayons parallèles. Les divers milieux sont limités par des plans parallèles *infinis*. En réalité, ils ont une surface finie. Picht (5) a montré comment, dans le cas d'une seule intersurface, on peut tenir compte du fait qu'on a un faisceau de dimensions finies. La généralisation de son procédé à un nombre quelconque d'intersurfaces me paraît être très difficile. De toute façon, je ne crois pas que l'effet dû aux dimensions finies du faisceau puisse être observable. Je tiens simplement à signaler ce désaccord, difficile à éviter, entre la théorie et l'expérience. La lumière peut être polarisée, l'incidence quelconque et les milieux peuvent être absorbants. Nous les supposerons doués de perméabilité magnétique, car nos résultats étant valables pour toutes les fréquences (même électriques), il est indispensable d'avoir des formules envisageant le cas où certains milieux ont une perméabilité notable. La lumière incidente est monochromatique. Dans le cas où elle ne l'est pas, il faudra sommer les résultats obtenus pour les différentes fréquences du faisceau incident. Pour comparer les résultats des mesures à ceux donnés par la théorie, il faudra, évidemment, tenir compte de la sensibilité spectrale de l'appareil récepteur.

3. **Les ondes sinusoïdales planes et monochromatiques.** — La propagation de ces ondes, dans le cas où il y a deux milieux séparés par une intersurface plane, a été étudiée de façon très détaillée par M. Arzeliès (6). Celui-ci bannit l'utilisation, dans le cas où les milieux sont absorbants, de l'indice de réfraction complexe. « J'estime donc qu'il faut abandonner ces procédés de calcul (transposition, dans le cas de la réflexion métallique, des formules de Fresnel pour la réflexion vitreuse non totale, avec un indice de réfraction complexe), bien qu'ils soient devenus classiques dans les exposés, et rejeter également les notions d'angle de réfraction et de pouvoir inducteur spécifique complexe. »

On connaît, et je ne reviendrai pas là-dessus, les raisons qui justifient l'emploi de l'indice de réfraction complexe. Celui-ci apparaît dans les équations de Maxwell pour un corps absorbant *lorsqu'on cherche des solutions sinusoïdales*, la forme de l'onde pouvant être quelconque (plane, sphérique, etc...). Ces solutions ne diminuent d'ailleurs en rien la généralité du problème, car à partir d'elles on peut, d'après les théorèmes de Fourier, construire des fonctions quelconques par sommation ou intégration. L'introduction de l'indice complexe ne doit changer en rien les résultats obtenus lorsqu'on envisageait un indice réel, tant qu'il s'agit de relations linéaires entre les composantes des vecteurs de champ. Cette proposition, *mathématiquement rigoureuse*, est la base de tout ce qui suivra. Les conditions aux limites pour le passage d'un milieu dans l'autre subsistent donc, ainsi que toutes les formules qui en résultent (lois de Descartes, formules de Fresnel). Ce qui change c'est le contenu propre de ces formules.

Un fait grave, invoqué par M. Arzeliès à l'appui de son affirmation que je viens de citer, est que cette méthode donne des résultats incorrects pour le coefficient de transmission de l'amplitude du vecteur magnétique dans le cas de l'onde 1 et pour celui du vecteur électrique dans le cas de l'onde 2. Je ne chercherai pas ici à expliquer ce désaccord avec la théorie classique, mais je tiendrai simplement à remarquer que pour chacune des deux ondes ce sont seulement les coefficients corrects qui interviennent dans mes calculs. Dans ce qui suit, j'effectuerai donc les calculs en supposant que les substances dont sont faites les lames ne sont pas absorbantes. Les résultats obtenus pourront, d'après ce que l'on vient de dire plus haut, se généraliser au cas des lames absorbantes parce que les équations que j'utiliserai seront des équations linéaires entre les composantes des vecteurs de champ.

4. **Notations.** — Nous prendrons comme axes de coordonnées : Ox et Oy dans le plan de la première surface de séparation et Oz dans le sens de propagation de la lumière. Ox et Oy seront choisis

de façon que le plan xoz soit le plan d'incidence ; naturellement, ceci ne restreint nullement la généralité du problème. Dans chaque milieu, à l'exception du dernier, il y a deux ondes qui peuvent se propager l'une dans la direction des z croissants et l'autre dans la direction opposée. Dans le dernier milieu, il n'y a que l'onde transmise se propageant dans la direction des z croissants. La figure 1 montre les notations que nous emploierons.

On sait que, par suite de la linéarité des équations de Maxwell, le cas d'une onde incidente polarisée de façon quelconque se ramène aux deux cas particuliers suivants : l'onde incidente a son vecteur

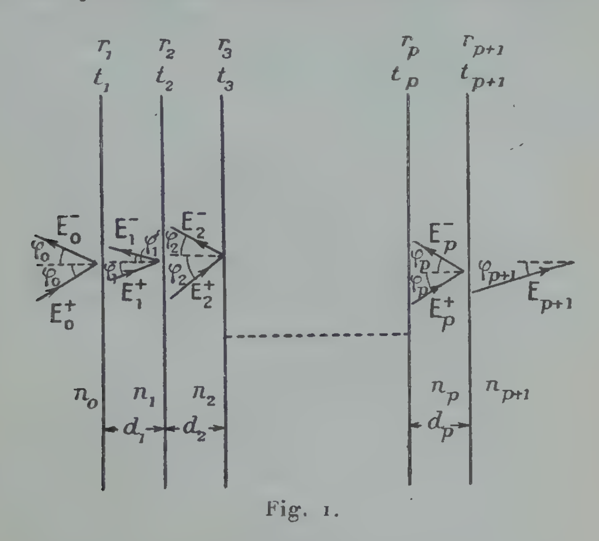


Fig. 1.

électrique perpendiculaire au plan d'incidence et dans ce cas on désignera les diverses amplitudes (en général complexes) par la notation $E^{+}_{i\perp}$ ou $E^{-}_{i\perp}$; ou bien ce même vecteur est parallèle au plan d'incidence et alors nous écrirons $E^{+}_{i\parallel}$ ou $E^{-}_{i\parallel}$. D'ailleurs, on sait comment, à partir de ces cas particuliers, on peut déduire les résultats pour la lumière naturelle.

Nous désignerons l'indice de la $i^{\text{ème}}$ couche par la notation n_i, tandis que son épaisseur sera d_i. L'inclinaison du rayon dans le milieu d'indice n_i, par rapport à l'axe Oz, est donnée par l'angle φ_i. Naturellement, dans le cas où il y a réflexion totale, ou bien lorsque le milieu est absorbant, cet angle est complexe et perd sa signification physique simple. On posera dans la suite :

$$c_m = \sum_{i=1}^{m-1} d_i, \qquad \text{et} \qquad k_m = 2\pi n_m \cos \varphi_m / \lambda.$$

5. Les ondes dans les divers milieux. — Les équations de Maxwell, qui sont à la base du présent travail, sont bien connues et je ne les rappellerai pas ici. D'après nos hypothèses, nous aurons des ondes planes qui se propagent dans chaque milieu. D'après le choix des axes, nos équations seront indépendantes de Oy ; c'est d'ailleurs ce qui se passe aussi lorsqu'on étudie le cas d'une seule intersurface. Nous intégrons donc les équations de Maxwell par des ondes planes, différentes dans chaque milieu. Toujours exactement de la même façon que dans le cas d'une seule intersurface on retrouve la loi de Descartes $n_i \sin \varphi_i = n_0 \sin \varphi_0 = C^{te}$, ainsi que le fait que l'angle que fait l'onde réfléchie dans le $i^{\text{ième}}$ milieu avec l'axe Oz est $\pi - \varphi_i$.

Nous utiliserons comme équations de passage celles qui expriment la continuité des composantes tangentielles des champs électrique et magnétique. Il nous faudra donc écrire uniquement ces composantes pour résoudre notre problème. Je les écrirai en laissant de côté le facteur exp. $[i\omega t - i(2\pi x n_0 \sin \varphi_0)/\lambda]$:

$$\begin{aligned}
E_{0x} &= (E^+_{0\parallel} e^{-ik_0 z} + E^-_{0\parallel} e^{ik_0 z}) \cos \varphi_0 \\
E_{0y} &= E^+_{0\perp} e^{-ik_0 z} + E^-_{0\perp} e^{ik_0 z} \\
H_{0x} &= (-E^+_{0\perp} e^{-ik_0 z} + E^-_{0\perp} e^{ik_0 z})\sqrt{\varepsilon_0/\mu_0} \cos \varphi_0 \\
H_{0y} &= (E^+_{0\parallel} e^{-ik_0 z} - E^-_{0\parallel} e^{ik_0 z})\sqrt{\varepsilon_0/\mu_0} \\
E_{1x} &= (E^+_{1\parallel} e^{-ik_1 z} + E^-_{1\parallel} e^{ik_1 z}) \cos \varphi_1 \\
E_{1y} &= E^+_{1\perp} e^{-ik_1 z} + E^-_{1\perp} e^{ik_1 z} \\
H_{1x} &= (-E^+_{1\perp} e^{-ik_1 z} + E^-_{1\perp} e^{ik_1 z})\sqrt{\varepsilon_1/\mu_1} \cos \varphi_1 \\
H_{1y} &= (E^+_{1\parallel} e^{-ik_1 z} - E^-_{1\parallel} e^{ik_1 z})\sqrt{\varepsilon_1/\mu_1} \\
& \cdots\cdots\cdots\cdots \\
E_{n+1,x} &= E_{n+1\parallel} e^{-ik_{n+1} z} \cos \varphi_{n+1} \\
E_{n+1,y} &= E_{n+1\perp} e^{-ik_{n+1} z} \\
H_{n+1,x} &= -E_{n+1\perp} e^{-ik_{n+1} z}\sqrt{\varepsilon_{n+1}/\mu_{n+1}} \cos \varphi_{n+1} \\
H_{n+1,y} &= E_{n+1\parallel} e^{-ik_{n+1} z}\sqrt{\varepsilon_{n+1}/\mu_{n+1}}.
\end{aligned}$$

Etant donné que dans le dernier milieu ne se propage qu'une seule onde, nous supprimons l'indice supérieur de E.

On voit que les composantes $\parallel$ et $\perp$ n'entrent jamais ensemble dans une même équation. Nous devrons donc résoudre successivement un système d'équations où entrent seulement les $E^+_{i\parallel}$ et $E^-_{i\parallel}$ et un autre contenant seulement les $E^+_{i\perp}$ et les $E^-_{i\perp}$.

Dans le cas de p lames, il y aura $p + 1$ surfaces de séparation. Pour chacune on écrira quatre équations. Pour la $(k+1)^e$, par exemple, on aura :

$$E_{kx} = E_{k+1,x} \qquad H_{kx} = H_{k+1,x}$$
$$E_{ky} = E_{k+1,y} \qquad H_{ky} = H_{k+1,y}.$$

Donc en tout, $4(p+1)$ équations pour $4(p+1)$ inconnues : les $E^+_{i\parallel}$, $E^-_{i\parallel}$, $E^+_{i\perp}$, $E^-_{i\perp}$ ($i = 1, 2, 3, \ldots, p$) ; $E^-_{0\parallel}$, $E^-_{0\perp}$, $E_{p+1\parallel}$, $E_{p+1\perp}$. Ce qui nous intéresse, c'est la valeur des rapports $E^-_{0\parallel}/E^+_{0\parallel}$, $E^-_{0\perp}/E^+_{0\perp}$, $E_{p+1\parallel}/E^+_{0\parallel}$, $E_{p+1\perp}/E^+_{0\perp}$.

6. Les équations de passage. — Pour la m^e intersurface, on a, pour les composantes $\parallel$, les deux équations suivantes :

$$\left\{\begin{aligned}&(E^+_{m-1\parallel}e^{-ik_{m-1}c_m} + E^-_{m-1\parallel}e^{ik_{m-1}c_m}) \cos \varphi_{m-1}\\ &\qquad = (E^+_{m\parallel}e^{-ik_m c_m} + E^-_{m\parallel}e^{ik_m c_m}) \cos \varphi_m\\ &\sqrt{\varepsilon_{m-1}/\mu_{m-1}}(E^+_{m-1\parallel}e^{-ik_{m-1}c_m} - E^-_{m-1\parallel}e^{ik_{m-1}c_m})\\ &\qquad = \sqrt{\varepsilon_m/\mu_m}(E^+_{m\parallel}e^{-ik_m c_m} - E^-_{m\parallel}e^{ik_m c_m}).\end{aligned}\right.$$

On en déduit :

$$\left\{\begin{aligned}E^+_{m-1\parallel}e^{-ik_{m-1}c_m} &= (E^+_{m\parallel}e^{-ik_m c_m} + r_{m\parallel}E^-_{m\parallel}e^{ik_m c_m})/t_{m\parallel}\\ E^-_{m-1\parallel}e^{-ik_{m-1}c_m} &= (r_{m\parallel}E^+_{m\parallel}e^{-ik_m c_m} + E^-_{m\parallel}e^{ik_m c_m})/t_{m\parallel}.\end{aligned}\right.$$

$r_{m\parallel}$ est le rapport des amplitudes des ondes réfléchie/incidente (que j'appellerai désormais coefficient de réflexion) sur la m^e intersurface pour les composantes $\parallel$. Il est donné par la formule de Fresnel, donc :

$$r_{m\parallel} = \frac{\sqrt{\varepsilon_{m-1}/\mu_{m-1}}.\cos \varphi_m - \sqrt{\varepsilon_m/\mu_m}.\cos \varphi_{m-1}}{\sqrt{\varepsilon_{m-1}/\mu_{m-1}}.\cos \varphi_m + \sqrt{\varepsilon_m/\mu_m}.\cos \varphi_{m-1}}.$$

De même, le rapport des amplitudes transmise/incidente (que j'appellerai désormais coefficient de transmission), dans le même cas, est :

$$t_{m\parallel} = \frac{\cos \varphi_{m-1}}{\cos \varphi_m}(1 + r_{m\parallel}).$$

Pour la m^e intersurface et pour les composantes $\perp$, on a les deux équations de passage suivantes :

$$\left\{\begin{aligned}&E^+_{m-1\perp}e^{-ik_{m-1}c_m} + E^-_{m-1\perp}e^{ik_{m-1}c_m} = E^+_{m\perp}e^{-ik_m c_m} + E^-_{m\perp}e^{ik_m c_m}\\ &(-E^+_{m-1\perp}e^{-ik_{m-1}c_m} + E^-_{m-1\perp}e^{ik_{m-1}c_m})\sqrt{\varepsilon_{m-1}/\mu_{m-1}}.\cos \varphi_{m-1}\\ &\qquad = (-E^+_{m\perp}e^{-ik_m c_m} + E^-_{m\perp}e^{ik_m c_m})\sqrt{\varepsilon_m/\mu_m}.\cos \varphi_m.\end{aligned}\right.$$

On en déduit que :

$$\left\{\begin{aligned}E^+_{m-1\perp}e^{-ik_{m-1}c_m} &= (E^+_{m\perp}e^{ik_m c_m} + r_{m\perp}E^-_{m\perp}e^{+ik_m c_m})/t_{m\perp}\\ E^-_{m-1\perp}e^{ik_{m-1}c_m} &= (r_{m\perp}E^+_{m\perp}e^{-ik_m c_m} + E^-_{m\perp}e^{ik_m c_m})/t_{m\perp}\end{aligned}\right.$$

$r_{m\perp}$ est le coefficient de réflexion pour les composantes $\perp$, sur la m^e intersurface, donc (formule de Fresnel) :

$$r_{m\perp} = \frac{\sqrt{\frac{\varepsilon_{m-1}}{\mu_{m-1}}} \cos \varphi_{m-1} - \sqrt{\frac{\varepsilon_m}{\mu_m}} \cos \varphi_m}{\sqrt{\frac{\varepsilon_{m-1}}{\mu_{m-1}}} \cos \varphi_{m-1} + \sqrt{\frac{\varepsilon_m}{\mu_m}} \cos \varphi_m}$$

tandis que le coefficient de transmission, dans le même cas, est :

$$t_{m\perp} = 1 + r_{m\perp}.$$

On voit qu'on aboutit à des expressions tout à fait analogues pour les deux polarisations envisagées, avec la seule différence que l'indice $\parallel$ est remplacé par $\perp$. Il devient donc désormais inutile de distinguer entre les composantes $\parallel$ et les composantes $\perp$; c'est pourquoi nous n'écrirons plus ces indices.

On aboutit ainsi, dans le cas de p surfaces de séparation ($p - 1$ lames), au système d'équations suivant :

$$(\mathrm{A}) \left\{ \begin{aligned}
& E_0^+ = \frac{1}{t_1} E_1^+ + \frac{r_1}{t_1} E_1^- \\
& E_0^- = \frac{r_1}{t_1} E_1^+ + \frac{1}{t_1} E_1^- \\
& \cdots\cdots\cdots \\
& E_{m-1}^+ e^{-ik_{m-1}c_{m-1}} = \frac{e^{i\beta_{m-1}}}{t_m} E^+ e^{-ik_m c_m} + \frac{r_m}{t_m} e^{+i\beta_{m-1}} E_m^- e^{ik_m c_m} \\
& E_{m-1}^- e^{ik_{m-1}c_{m-1}} = \frac{r_m}{t_m} e^{-i\beta_{m-1}} E_m^+ e^{-ik_m c_m} + \frac{e^{-i\beta_{m-1}}}{t_m} E_m^- e^{ik_m c_m} \\
& \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\
& E_{p-1}^+ e^{-ik_{p-1}c_{p-1}n} = \frac{e^{i\beta_{p-1}}}{t_p} E_p e^{-ik_p c_p} \\
& E_{p-1}^- e^{ik_{p-1}c_{p-1}} = \frac{r_p}{t_p} e^{-i\beta_{p-1}} E_p e^{-ik_p c_p}
\end{aligned} \right.$$

qui permet de calculer les amplitudes E_i dans les divers milieux connaissant celle du vecteur électrique de l'onde incidente, E_0^+. On a posé :

$$\beta_m = 2\pi n_m d_m \cos \varphi_m / \lambda = k_m d_m.$$

On peut simplifier les formules (A) et supprimer partout les facteurs exp ($\pm i k_m c_m$). Ceci revient à prendre pour les vecteurs E_m, l'origine dans le plan $z = c_m$. Géométriquement, on voit bien que ceci ne modifie nullement les résultats ; algébriquement, ceci est évident aussi, car dans (A) les E_m n'interviennent que dans les produits $E_m^{\pm} \exp (\mp i k_m c_m)$.

7. Les formules de récurrence. — On voit sur les équations (A) que si l'on associe E_m^+ et E_m^- dans une matrice à deux lignes et une colonne, on a la relation :

$$\begin{pmatrix} E_m^+ \\ E_m^- \end{pmatrix} = \frac{1}{t_{m+1}} (\mathcal{C}_{m+1}) \begin{pmatrix} E_{m+1}^+ \\ E_{m+1}^- \end{pmatrix} \tag{1}$$

avec :

$$(\mathcal{C}_{m+1}) = \begin{pmatrix} e^{i\beta_m} & r_{m+1}e^{i\beta_m} \\ r_{m+1}e^{-i\beta_m} & e^{-i\beta_m} \end{pmatrix}$$

ce qui montre que :

$$\begin{pmatrix} E_0^+ \\ E_0^- \end{pmatrix} = (\mathcal{C}_1)(\mathcal{C}_2)\ \ldots\ (\mathcal{C}_{p-1}) \begin{pmatrix} e^{i\beta_{p-1}} \\ r_p e^{-i\beta_{p-1}} \end{pmatrix} \frac{E_p}{t_1 t_2 \ldots t_p}. \tag{2}$$

D'où, en posant :

$$(\mathcal{C}_1)(\mathcal{C}_2)\ \ldots\ (\mathcal{C}_{p-1}) = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$$

l'on déduit que :

$$\left\{ \begin{aligned} E_0^+ &= (ae^{i\beta_{p-1}} + be^{-i\beta_{p-1}}r_p)E_p/t_1t_2\ \ldots\ t_p \\ E_0^- &= (ce^{i\beta_{p-1}} + de^{-i\beta_{p-1}}r_p)E_p/t_1t_2\ \ldots\ t_p \end{aligned} \right. \tag{3}$$

Désignons par ${}_kr$ et ${}_kt$ les coefficients de réflexion et de transmissions dûs à l'empilement de k lames. De (3) il s'ensuit que :

$${}_{p-1}r = \frac{E_0^-}{E_0^+} = \frac{ce^{i\beta_{p-1}} + de^{-i\beta_{p-1}}r_p}{ae^{i\beta_{p-1}} + be^{-i\beta_{p-1}}r_p}, \quad {}_{p-1}t = \frac{E_p}{E_0^+} = \frac{t_1t_2\ \ldots\ t_p}{ae^{i\beta_{p-1}} + be^{-i\beta_{p-1}}r_p} \tag{4}$$

résultats que nous avons déjà signalés (7).

Si l'on ajoute encore une surface (donc aussi une lame) il faudra remplacer la dernière matrice de droite de (2) par :

$$\frac{1}{t_{p+1}} (\mathcal{C}_p) \begin{pmatrix} e^{i\beta_p} \\ r_{p+1}e^{-i\beta_p} \end{pmatrix} E_{p+1}.$$

On trouve alors que :

$${}_pr = \frac{ce^{i\beta_{p-1}} + de^{-i\beta_{p-1}} \times \dfrac{r_pe^{i\beta_p} + r_{p+1}e^{-i\beta_p}}{e^{i\beta_p} + r_pr_{p+1}e^{-i\beta_p}}}{ae^{i\beta_{p-1}} + be^{-i\beta_{p-1}} \times \dfrac{r_pe^{i\beta_p} + r_{p+1}e^{-i\beta_p}}{e^{i\beta_p} + r_pr_{p+1}e^{-i\beta_p}}},$$

$${}_pt = \frac{t_1t_2 \ldots \times \dfrac{t_pt_{p+1}}{e^{i\beta_p} + r_pr_{p+1}e^{-i\beta_p}}}{ae^{i\beta_{p-1}} + be^{-i\beta_{p-1}} \times \dfrac{r_pe^{i\beta_p} + r_{p+1}e^{-i\beta_p}}{e^{i\beta_p} + r_pr_{p+1}e^{-i\beta_p}}}.$$

Nous sommes donc en mesure d'énoncer la règle qui permet de passer de ${}_{p-1}r$ et ${}_{p-1}t$ à ${}_{p}r$ et ${}_{p}t$:

Pour passer de ${}_{p-1}r$ et ${}_{p-1}t$ à ${}_{p}r$ et ${}_{p}t$, il faut remplacer partout r_p et t_p par :

$$\frac{r_p e^{i\beta_p} + r_{p+1} e^{-i\beta_p}}{e^{i\beta_p} + r_p r_{p+1} e^{-i\beta_p}} \quad \text{et} \quad \frac{t_p t_{p+1}}{e^{i\beta_p} + r_p r_{p+1} e^{-i\beta_p}}.$$

En d'autres termes, il faut remplacer les coefficients de réflexion et de transmission de la p^e (et dernière) intersurface par ceux de la p^e lame (p^e et $(p+1)^e$ intersurfaces) prise comme un tout.

Nous retrouvons ainsi les relations de récurrence déjà signalées (7).

8. **Les ondes dans chaque milieu.** — Il m'a paru intéressant de chercher les amplitudes des ondes qui se propagent dans les divers milieux et pas seulement celles des ondes dans les milieux extrêmes. Ceci nous permettra de saisir mieux le mécanisme de la propagation de la lumière dans le système de milieux envisagé, surtout que les expressions trouvées ont une signification physique très simple.

La relation (1) montre que :

$$\begin{pmatrix} E_m^+ \\ E_m^- \end{pmatrix} = (\mathcal{C}_{m+1})(\mathcal{C}_{m+2}) \ldots (\mathcal{C}_p) \begin{pmatrix} e^{i\beta_p} \\ r_{p+1} e^{-i\beta_p} \end{pmatrix} \frac{E_{p+1}}{t_{m+1} t_{m+2} \ldots t_{p+1}}. \qquad (5)$$

En comparant (5) avec (2), on voit que :

$$\frac{E_m^-}{E_m^+} = r^{(p-m)} \qquad \frac{E_{p+1}}{E_m^+} = t^{(p-m)}$$

où $r^{(p-m)}$ et $t^{(p-m)}$ sont les coefficients de réflexion et de transmission des $(p-m)$ dernières lames. Ainsi donc l'amplitude E_{p+1} de l'onde dans le dernier milieu se déduit de celle E_m dans le m^e milieu en multipliant cette dernière par le coefficient de transmission dû aux $(p-m)$ milieux qui suivent le m^e. Nous résumerons ceci dans la formule :

$$E_m^+ . t^{(p-m)} = C^{te} = E_{p+1}. \qquad (6)$$

On aura naturellement aussi :

$$E_m^- . t^{(p-m)} / r^{(p-m)} = C^{te} = E_{p+1}. \qquad (7)$$

Un système de p lames donne donc la même amplitude transmise que celui de ses $(p-m)$ dernières lames, à condition de modifier convenablement l'amplitude de l'onde incidente.

Les relations (6) et (7) étaient presque évidentes à partir des résultats du paragraphe précédent. Pour les obtenir, nous prenions l'amplitude E_{p+1} dans le dernier milieu comme point de comparaison. On obtient des résultats un peu plus inattendus si nous prenons

l'amplitude incidente comme point de comparaison. Je ne donnerai pas ici le détail des calculs, pour ne pas allonger excessivement cet article, et je me contenterai d'indiquer le résultat. On trouve que :

$$\frac{E_m^-}{E_0^+} = \frac{{}_pr - {}_{m-1}r}{{}_{m-1}t'} \tag{8}$$

où ${}_it'$ représente le coefficient de transmission des i premières lames lorsque la lumière se propage du milieu d'indice n_{i+1} (($i^e + 2)^e$ milieu) vers le milieu d'indice n_0 (premier milieu). La signification physique de la relation (8) est très simple. Ecrivons-la sous la forme :

$${}_{m-1}rE_0^+ + {}_{m-1}t'E_m^- = C^{te} = {}_prE_0^+ = E_0^-.$$

L'amplitude E_0^- réfléchie dans le premier milieu par l'ensemble des p lames est la somme algébrique de deux quantités : ${}_{m-1}rE_0^+$ qui est l'amplitude de l'onde réfléchie par les $(m-1)$ premières lames et ${}_{m-1}t'E_m^-$, qui représente ce que devient l'amplitude E_m^- de l'onde réfléchie dans le $(m+1)^e$ milieu après avoir traversé les $(m-1)$ premières lames.

On remarquera que les relations (6) à (8) montrent que lorsqu'on envisage les amplitudes de l'onde dans le $(m+1)^e$ milieu, on ne doit faire intervenir que l'ensemble des lames qui précèdent ou qui suivent ce milieu, considérées comme un tout, ainsi que l'ensemble des p lames considérées aussi comme un tout. Ceci était d'ailleurs prévisible d'après la linéarité et la forme des équations (1).

Pour E_m^+ en fonction de E_0^+, je ne suis pas arrivé à une expression à signification physique simple. Je la donne à titre de curiosité, mais j'insiste sur le fait que certainement on devrait, ici aussi, pouvoir trouver une relation physiquement plus claire :

$${}_{m-1}t' . E_m^+ = \left(\frac{B_{m-1}^-}{B_{m-1}} + {}_{m-1}r' . {}_nr\right)E_0^+$$

où ${}_ir'$ est l'analogue de ${}_it'$ dans le cas de la réflexion et B_{m-1} et B_{m-1}^- sont des quantités dont on donnera l'expression plus loin. On pose ${}_{m-1}r = A_{m-1}/B_{m-1}$ et si B_{m-1} est une fonction des β_i, $B_{m-1}(\beta_1, \beta_2, \ldots, \beta_{m-1})$ alors B_{m-1}^- représente la même fonction, mais dans laquelle on a remplacé les β_i par $-\beta$, $B_{m-1}^- = B_{m-1}(-\beta_1, -\beta_2, \ldots, -\beta_{m-1})$.

Remarque. — Si les divers milieux sont transparents, il doit y avoir conservation de la quantité d'énergie qui traverse l'unité de surface. On devra donc avoir les relations :

$$\left(\left|\frac{E_m^+}{E_0^+}\right|^2 + \left|\frac{E_m^-}{E_0^+}\right|^2\right) n_m \cos \varphi_m = C^{te} \quad \text{quel que soit } i (= 0, 1, 2, \ldots, p+1).$$

Or ceci devient, compte tenu des équations (6) et (7) :

$$\frac{|\,{}_pt\,|^2}{|\,t_{(p-m)}\,|^2}(1+|\,r^{(p-m)}\,|^2)n_m\cos\varphi_m = C^{te} = |\,{}_pt\,|^2 n_{p+1}\cos\varphi_{p+1}$$

d'où :

$$\frac{1+|\,r^{(p-m)}\,|^2}{|\,t^{(p-1)}\,|^2} = \frac{n_{p+1}\cos\varphi_{p+1}}{n_m\cos\varphi_m}\,.$$

Cette égalité exprime que la somme des facteurs de réflexion et de transmission de l'ensemble des $(p-m)$ dernières lames est égale à 1. Elle constitue une vérification des formules trouvées pour E_m^+ et E_m^-.

9. Remarques. — 1° Les formules de récurrence coïncident avec les formules connues dans le cas d'une et deux couches, et, naturellement, elles redonnent les formules classiques de Fresnel dans le cas d'une seule surface de séparation. On aurait pu utiliser le procédé inverse, qui consiste à trouver par induction la formule de récurrence. En effet, puisqu'on sait comment on passe d'une à deux intersurfaces et de deux à trois intersurfaces on pourrait généraliser le procédé pour passer de p à $(p+1)$ intersurfaces. J'ai choisi la méthode exposée plus haut pour deux raisons : *a*) dans tout raisonnement par récurrence on tient à démontrer la relation qui permet de passer de p à $(p+1)$, et *b*) ceci nous a permis de préciser le mécanisme des interférences dues aux réflexions multiples.

2° On peut aussi ajouter directement après les i premières lames non pas une seule lame comme nous l'avons fait, mais k lames directement. Ceci résulte immédiatement de notre représentation matricielle.

3° Nous aurions pu prendre la dépendance du temps sous la forme exp $(-i\omega t)$. Ceci revient à changer partout dans les équations (1) i en $-i$. Or étant donné que nous avons à résoudre des équations linéaires, on obtiendra simplement à la place des ${}_pr$ et ${}_pt$ des expressions imaginaires conjuguées donc les mêmes résultats pour les grandeurs physiques observables.

4° Je tiens à signaler une relation matricielle qui s'introduit assez naturellement, et qui peut nous éviter de faire la théorie complète, telle que nous l'avons développée dans les paragraphes précédents, pour avoir les ${}_pr$ et ${}_pt$. On sait que, dans le cas d'une seule lame, on a :

$${}_1r = \frac{r_1 e^{i\beta_1} + r_2 e^{-i\beta_1}}{e^{i\beta_1} + r_1 r_2 e^{-i\beta_1}} \qquad {}_1t = \frac{t_1 t_2}{e^{i\beta_1} + r_1 r_2 e^{-i\beta_1}}$$

relations qu'on peut écrire aussi sous la forme :

$$\frac{1}{{}_1t} = \frac{e^{i\beta_1}}{t_1}\cdot\frac{1}{t_2} + \frac{r_1 e^{-i\beta_1}}{t_1}\cdot\frac{p_2}{r_2}$$

$$\frac{{}_1r}{{}_1t} = \frac{r_1 e^{i\beta_1}}{t_1}\cdot\frac{1}{t_2} + \frac{e^{-i\beta_1}}{t_1}\cdot\frac{r_2}{t_2}\,.$$

Ceci est résumé dans la relation matricielle :

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{_1t} \\ \frac{_1r}{_1t} \end{pmatrix} = \frac{1}{t_1} \begin{pmatrix} e^{i\beta_1} & r_1 e^{-i\beta_1} \\ r_1 e^{i\beta_1} & e^{-i\beta_1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{1}{t_2} \\ \frac{r_2}{t_2} \end{pmatrix}.$$

Donc pour passer de $1/t_2$ et r_2/t_2 à $1/_1t$ et $_1r/_1t$, c'est-à-dire de la seule intersurface entre les milieux n_1 et n_2 à la lame [milieux $n_0 + (n_1$ et $n_2)$], il suffit de multiplier la matrice :

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{t_2} \\ \frac{r_2}{t_2} \end{pmatrix}$$

à gauche par :

$$\frac{1}{_1t}(\mathcal{B}_1) = \frac{1}{t_1} \begin{pmatrix} e^{i\beta_1} & r_1 e^{-i\beta_1} \\ r_1 e^{i\beta_1} & e^{-i\beta_1} \end{pmatrix}.$$

Le fait d'ajouter une intersurface (donc aussi une lame) *à gauche* correspond donc à la multiplication *à gauche* par la matrice $(\mathcal{B}_i)/t_i$ correspondante. Dès lors, il est clair que :

$$\begin{pmatrix} \frac{1}{_nt} \\ \frac{_nr}{_nt} \end{pmatrix} = \frac{1}{t_1 t_2 \ldots t_n} (\mathcal{B}_1)(\mathcal{B}_2) \ldots (\mathcal{B}_n) \begin{pmatrix} \frac{1}{t_{n+1}} \\ \frac{r_{n+1}}{t_{n+1}} \end{pmatrix}$$

et les résultats du § 7 se retrouvent facilement.

10. Autres formules de récurrence. — Il est naturel de se demander si les formules que nous venons de trouver ne pourraient pas s'obtenir par application directe du procédé de Fresnel. En effet, c'est la façon dont le problème est résolu dans les traités classiques de physique lorsqu'il s'agit d'une seule lame. On sait, d'autre part que les deux procédés (sommation d'une série infinie et résolution d'un système d'équations linéaires) sont équivalents. Le fait d'obtenir le même résultat par les deux procédés constitue une excellente vérification des calculs. Ce sont là les raisons pour lesquelles j'ai essayé d'appliquer aussi ce procédé.

Etant donné que le principe est bien connu, je me contenterai d'exposer rapidement la marche des calculs. Les notations ne sont pas changées et l'on se rappellera que l'exposant « prime » se rapporte à la lumière qui se propage du support vers le premier milieu.

La figure 2 montre les diverses amplitudes que nous avons sommées [1]. On obtient ainsi (10) :

$$ {}_pr = {}_{p-1}r + {}_{p-1}t \times {}_{p-1}t' \times r_{p+1}e^{-i\alpha_p}[1 + {}_{p-1}r' \times r_{p+1}e^{-i\alpha_p} + ({}_{p-1}r' \times r_{p+1})^2 e^{-i2\alpha_p} + \dots] $$

$$ {}_pr = {}_{p-1}r + \frac{{}_{p-1}t \times {}_{p-1}t' \times r_{p+1}e^{-i\alpha_p}}{1 - {}_{p-1}r' \times r_{p+1}e^{-i\alpha_p}} = \frac{{}_{p-1}r + ({}_{p-1}t \times {}_{p-1}t' - {}_{p-1}r \times {}_{p-1}r')r_{p+1}e^{-i\alpha_p}}{1 - {}_{p-1}r' \times r_{p+1}e^{-i\alpha_p}} $$

$$ {}_pt = {}_{p-1}t \times t_{p+1}e^{-i\beta_p}[1 + {}_{p-1}r' \times r_{p+1}e^{-i\alpha_p} + ({}_{p-1}r' \times r_{p+1})^2 e^{-i2\alpha_p} + \dots] = \frac{{}_{p-1}t \times t_{p+1}e^{-i\beta_p}}{1 - {}_{p-1}r' \times r_{p+1}e^{-i\alpha_d}}. $$

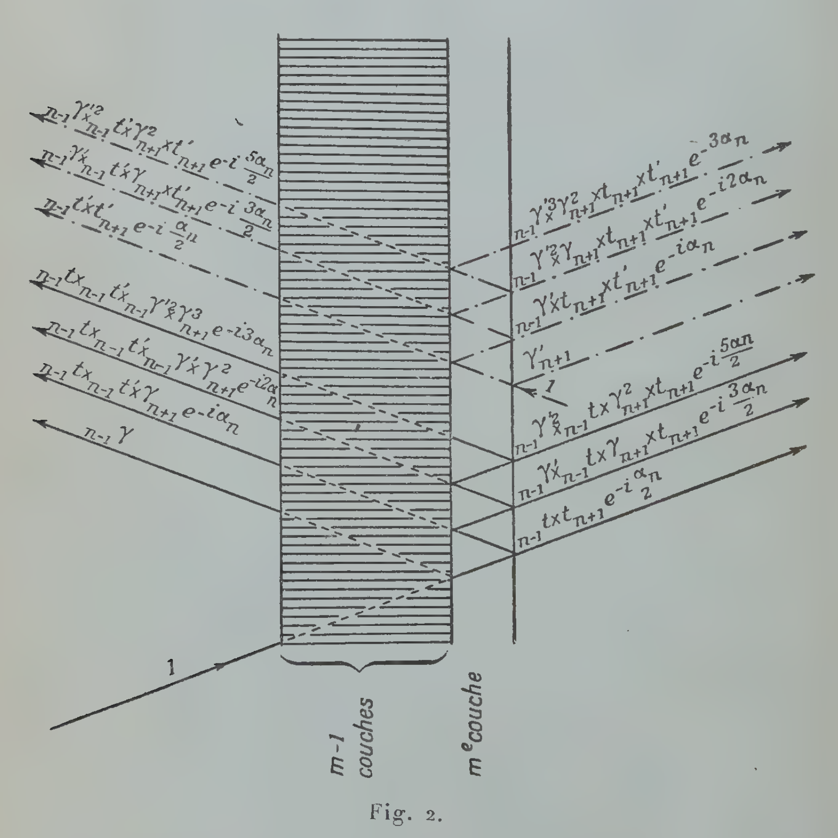


Fig. 2.

(1) Sur la figure ci-dessous la lettre r a été remplacée partout par un γ.

De même :

$$ {}_{p}r' = r'_{p+1} + t_{p+1} \times t'_{p+1} \times {}_{p-1}r' \mathrm{e}^{-i\alpha_p}[1 + {}_{p-1}r' \times r_{p+1}\mathrm{e}^{-i\alpha_p} + ({}_{p-1}r' \times r_{p+1})^2 \mathrm{e}^{-i2\alpha_p} + \ldots] $$

$$ {}_{d}r' = \frac{r'_{p+1} + {}_{p-1}r'(t_{p+1} \times t'_{p+1} - r_{p+1} \times r'_{p+1})\mathrm{e}^{-i\alpha_p}}{1 - {}_{p-1}r' \times r_{p+1}\mathrm{e}^{-i\alpha_p}} $$

$$ {}_{p}t' = {}_{p-1}t' \times t'_{p+1}\mathrm{e}^{-i\beta_p}[1 + {}_{p-1}r' \times r_{p+1}\mathrm{e}^{-i\alpha_p} + ({}_{p-1}r' \times r_{p+1})^2 \mathrm{e}^{-i2\alpha_p} + \ldots] = \frac{{}_{p-1}t' \times t'_{p+1}\mathrm{e}^{-i\beta_p}}{1 - {}_{p-1}r' \times r_{p+1}\mathrm{e}^{-i\alpha_p}} . $$

A première vue, les formules ainsi obtenues diffèrent beaucoup des précédentes. En réalité si on les applique aux cas de 1 et 2 lames on trouve encore les mêmes résultats. Remarquons seulement qu'elles sont d'une application plus malaisée que les précédentes car elles font intervenir les quatre quantités ${}_{p-1}r$, ${}_{p-1}r'$, ${}_{p-1}t$ et ${}_{p-1}t'$ pour le calcul de ${}_{p}r$. Il se pourrait qu'elles soient utiles dans certains calculs.

11. Formules générales. — Ce paragraphe est la partie la plus importante, du point de vue pratique, de ce travail. Je donne directement l'expression des coefficients de réflexion et de transmission des amplitudes pour un empilement de p lames :

$$ {}_{p}r = \frac{\displaystyle \mathop{\mathrm{S}}_{n=0}^{n=k} \sum_{a=1}^{p+1-2n} r_a \mathrm{e}^{i\sum_a^{b-1}\alpha_m} \sum_{b=a+1}^{p+1-(2n-1)} r_b \sum_{a=c+1}^{p+1-(2n-2} r_c \mathrm{e}^{i\sum_c^{d-1}\alpha_m} \sum_{d=c+1}^{p+1-(2n-3)} r_d \ldots \sum_{j=h+1}^{p+1} r_j \mathrm{e}^{i\sum_j^{p}\alpha_m}}{\displaystyle \mathop{\mathrm{S}}_{n=0}^{k} \mathrm{e}^{i\sum_1^{a-1}\alpha_m} \sum_{a=1}^{p+1-(2n-1)} r_a \sum_{b=a+1}^{p+1-(2n-2)} r_b \mathrm{e}^{i\sum_b^{c-1}\alpha_m} \sum_{c=b+1}^{p+1-(2n-3)} r_c \sum_{d=c+1}^{p+1-(2n-4)} r_d \mathrm{e}^{i\sum_d^{f-1}\alpha_m} \ldots \sum_{j=k+1}^{p+1} r_j \mathrm{e}^{i\sum^{p}\alpha_m}} = \frac{\mathrm{A}_p}{\mathrm{B}_p} $$

$$ {}_{p}t = \frac{\displaystyle \prod_{a=1}^{p+1} (t_a \mathrm{e}^{i\beta_a})}{\mathrm{B}_p} \mathrm{e}^{ik_{p+1}c_{p+1}}. $$

Le signe S indique qu'il faut faire la somme de tous les produits obtenus en faisant successivement $n = 0, 1, \ldots, k$; à condition de prendre au numérateur un nombre impair de r_i dans chaque produit, et au dénominateur un nombre pair, y compris zéro (c'est-à-dire

$\exp\left(i\sum_{1}^{p}\alpha_m\right)$. Nous avons posé $\alpha_m = 2\beta_m$ et $k = p/2$ ou $(p+1)/2$ suivant que p ou $(p+1)$ est un nombre pair.

Ce qui nous intéresse, en général, ce sont les facteurs de réflexion R_p et de transmission T_p. On les déduit par application du théorème de Poynting :

$$R_p = |\,_pr\,|^2 \qquad\qquad T_p = \frac{n_{p+1}\cos\varphi_{p+1}}{n_0\cos\varphi_0}\,|\,_pt\,|^2.$$

L'évaluation de ces quantités donnera lieu encore à un très long calcul, algébrique d'abord et numérique ensuite, mais il est impossible de donner une formule unique s'appliquant à tous les cas.

Je tiens à signaler pourtant que l'expression de $_pr$ peut présenter, même sous cette forme, et sans qu'on ait évalué $|\,_pr\,|^2$, un intérêt d'ordre pratique. En effet, si on veut annuler le facteur de réflexion, il suffira d'écrire que $_pr = 0$ ou, plus simplement encore, que $A_p = 0$. On trouve ainsi que, déjà dans le cas de deux lames transparentes dont les indices sont à peu près quelconques, on peut déterminer les épaisseurs des lames de façon à avoir $R_2 = 0$. Ceci peut se généraliser au cas d'un nombre quelconque de lames transparentes. En effet, $_pr$ est une fonction linéaire de $\exp(i\beta_i)$ et $\exp(-i\beta_i)$. Ecrire que $A_p = 0$ revient à résoudre deux équations linéaires en $\exp(\pm i\beta_i)$ et $\exp(\pm i\beta_k)$ qui s'écriront très facilement en fonction de $\operatorname{tg}\beta_i$ et $\operatorname{tg}\beta_k$. On déterminera ainsi les épaisseurs à donner aux milieux i et k pour que $R_p = 0$ lorsque tous les milieux sont donnés à l'avance ainsi que toutes les épaisseurs, sauf celles des milieux i et k. Il se pourrait qu'on trouve pour $\operatorname{tg}\beta_i$ et $\operatorname{tg}\beta_k$ des racines complexes ; dans ce cas il n'y aura pas de solution possible. On pourra donc tracer dans le plan des n_i et n_k les courbes qui séparent les régions où il y a des solutions possibles de celles où ces solutions n'existent pas. Ceci généralise en quelque sorte le cas de l'équation de Hill à contour rectangulaire.

12. Trois théorèmes généraux (10). — Ils se déduisent des formules donnant $_pr$ et $_pt$. Le premier indique que $T_p = T'_p$ dans tous les cas, tandis qu'en général $R_p \neq R'_p$ (ce n'est que lorsque tous les milieux sont transparents que l'égalité a lieu). Donc les empilements sont plus ou moins absorbants suivant qu'ils reçoivent de la lumière par l'une ou l'autre des surfaces extrêmes. Je profite de cette occasion pour souligner l'intérêt que l'on a à utiliser, toutes les fois que cela est possible, T_p, qui présente une structure plus simple que R_p. Dans tous les cas où les lames sont transparentes on étudiera bien plus facilement le comportement de $1 - R_p$ que celui de R_p (donc même si le support est métallique, auquel cas cette quantité n'a plus de signification physique immédiate). L'inégalité $R_p \neq R'_p$ est facile à com-

prendre, car la transmission présente une certaine symétrie tandis que la réflexion fait nettement intervenir le milieu dans lequel on opère au détriment du dernier milieu.

Le deuxième théorème fait ressortir que l'on ne pourra jamais avoir $R_p = 1$. Par contre, l'on sait que déjà avec une seule lame transparente d'indice $n_1 = \sqrt{n_0 n_2}$, on peut avoir $T_p = 1$. Ceci montre encore la dissymétrie qui existe entre T_p et R_p. Le premier peut prendre toutes les valeurs comprises entre 0 et 1, tandis que la valeur 1 est une valeur limite pour R_p, jamais atteinte.

Le troisième théorème indique qu'une lame transparente pour laquelle $\beta = \pi$, quelles que soient sa position dans un empilement formé de substances quelconques, même absorbantes, et la polarisation de la lumière incidente, se comporte comme si elle n'existait pas, et donc comme si les milieux qui la limitent étaient au contact. Ce théorème a une grande importance pour les calculs de couches multiples. En effet, l'introduction d'une telle lame, tout en ne changeant pas les valeurs des facteurs de réflexion et de transmission (donc aussi de l'absorption) pour une certaine longueur d'onde, fait varier ces quantités pour toutes les autres longueurs d'onde. Donc une fois que l'on aura amené les énergies transmise, réfléchie et absorbée à la valeur voulue, on pourra modifier leur variation avec la longueur d'onde par adjonction d'un nombre suffisant de lames en $\beta = \pi$ placées de façon adéquate.

13. Remarques finales. — 1° La théorie électromagnétique de la lumière nous a permis de traiter complètement le problème que nous nous proposions, compte tenu des hypothèses faites au début. Naturellement, les calculs numériques s'annoncent assez compliqués dans le cas de plusieurs lames. Pour les lames absorbantes surtout, les constructions graphiques préconisées par MM. P. Cotton et Perrot sont très utiles (8).

2° Revenons un instant sur l'analogie électrique signalée dans l'introduction. La théorie de la réflexion et de la transmission peut être utilisée pour étudier le comportement d'un ou plusieurs obstacles dans une ligne de transmission pour les hautes fréquences. Ces questions ont été étudiées presque toujours pour les fréquences plus basses, en introduisant la notion d'impédance. Comme le coefficient de réflexion r est relié à l'impédance z par $r = (1 - z)/(1 + z)$, la nouvelle théorie apparaît au premier abord comme un simple changement de variable. En réalité, pour les hautes fréquences du moins, on obtient par cette méthode certains résultats bien plus facilement. L'exemple plus simple est donné par l'équation pour le changement du point de référence le long de la ligne, qui devient :

$$z(x) = z_0 \frac{z + z_0 \text{ th } (ikx)}{z_0 + z \text{ th } (ikx)}$$

pour l'impédance, tandis que pour la réflexion et la transmission on a $r(x) = r(0).\exp(2ikx)$ et $t(x) = t(0).\exp(ikx)$.

Je n'insisterai pas plus là-dessus, mais j'ai voulu uniquement indiquer une application possible des résultats obtenus.

L'introduction des matrices à deux lignes et deux colonnes nous suggérait aussi une analogie avec les quadripoles électriques. Malheureusement elles ne sont pas assimilables, sous la forme que nous leur avons donnée, à celles des quadripoles.

3° Lorsque cet article était déjà prêt, j'ai lu une note de M. Herpin sur le même sujet (9). Il utilise aussi des matrices à deux lignes et deux colonnes, mais différentes des miennes. Mon procédé envisage directement l'incidence oblique et les expressions des r_i et t_i qui y interviennent me paraissent plus commodes pour un calcul pratique. On peut, naturellement, exprimer les matrices $(\mathcal{C}_m)$ en fonction des matrices de Pauli. On a :

$$(\mathcal{C}_m) = \cos\beta_m[(1) + r_{m+1}(\sigma_1)] - \sin\beta_m[r_{m+1}(\sigma_2) - i(\sigma_3)]$$

ce qui, compte tenu des propriétés simples des matrices (σ_i) permet d'évaluer facilement ${}_pr$ et ${}_pt$. Mais ceci n'a pas grand intérêt pour nous, sinon comme vérification des formules finales données au § 11. Je tiens simplement à faire une remarque d'ordre mathématique qui m'a été suggérée par ce qui précède. Chaque fois que l'on a une matrice à deux lignes et deux colonnes, on peut l'écrire comme somme des matrices (σ_i) et de la matrice unité multipliées par des facteurs numériques convenables. Le produit de plusieurs matrices carrées à deux éléments devient alors une opération très simple. Je crois inutile de donner ici la justification de cette affirmation.

BIBLIOGRAPHIE

1. Van der Pol et Strutt. — *Phil. Mag.*, **5** (1928), 18.
2. Kronig et Penney. — *Proc. Roy. Soc.* (London), **130** (1931), 499.
3. Laue. — *Ergeb. der Exact. Naturwiss.*, **10** (1931), 133.
4. Smith. — *Trans. Opt. Soc.*, **27** (1925-1926), 317.
5. Picht. — *Zeitschr. f. Phys.* **39** (1926), 933.
6. Arzeliès. — *Ann. de Phys.*, **2** (1947), 133.
7. Abelès. — *C. R. Ac. Sci.*, **223** (1946), 891.
8. Cotton. — *Ann. de Phys.*, **2** (1947), 209.
   Perrot. — *Ann. de Phys.*, **19** (1944), 150.
9. Herpin. — *C. R. Ac. Sci.*, **225** (1947), 182.
10. Abelès. — *C. R. Ac. Sci.*, **223** (1946), 1112.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1948, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 730. MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, N° 899. — 7-1948.

L'EFFET RAMAN DANS LES CRISTAUX CUBIQUES

Par Lucienne COUTURE et Jean-Paul MATHIEU

SOMMAIRE. — Dans la première partie de ce mémoire, on montre que l'intensité et le facteur de dépolarisation des raies de Raman d'un cristal appartenant à l'un des groupes du système cubique varient avec l'orientation des axes de symétrie du cristal par rapport aux directions d'éclairement et d'observation. La théorie classique de l'effet Raman permet de prévoir quantitativement ces variations. On a vérifié les prévisions de la théorie par l'étude expérimentale du spectre d'un certain nombre de cristaux : fluorine, chlorostannate de potassium, zinc-tétracyanure de potassium, nitrates de strontium, de baryum et de plomb, chlorate et bromate de sodium, chlorure d'ammonium.

Il est possible de classer toutes les raies de Raman d'un cristal cubique en observant le spectre pour une seule orientation convenablement choisie. Partant de là, on fait, dans la deuxième partie, une étude approfondie du spectre des cristaux précédents et des bromates de zinc et de magnésium.

INTRODUCTION

La théorie classique de l'optique moléculaire explique la propagation des ondes lumineuses et la diffusion de Rayleigh loin des régions spectrales d'absorption en admettant que le moment induit par le déplacement des électrons sous l'influence du champ électrique de l'onde lumineuse est une fonction linéaire du champ :

$$\vec{M} = [T]\vec{E}, \tag{1}$$

[T] désignant le tenseur de polarisabilité électronique, dont les coefficients C_{ij} sont des constantes pour une longueur d'onde donnée.

Dans le cas d'un milieu isotrope en moyenne, le tenseur [T] a la symétrie sphérique ; il se ramène à la forme :

$$[T] = C_0 \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \tag{2}$$

Un tel tenseur est invariant vis-à-vis des changements d'axes.

La symétrie cubique du milieu impose la forme (2) au tenseur [T], ce qui entraîne l'isotropie des propriétés optiques des cristaux cubiques. Si l'on veut exprimer que ces propriétés ne sont pas isotropes, mais ont seulement la symétrie d'un des groupes du système cubique, il faut renoncer à supposer qu'il existe entre $\vec{M}$ et $\vec{E}$ une relation linéaire et introduire des termes d'ordre supérieur. C'est ce qu'avait vu Lorentz [9] et il a tenté vainement de mettre en évidence l'existence de ces termes, en cherchant expérimentalement si les cristaux cubiques étaient biréfringents.

Dans un autre domaine, c'est d'une façon analogue — en supposant que l'induction magnétique n'est plus fonction linéaire du champ magnétique — que Wallerant [17] a rendu compte de l'anisotropie magnétique découverte par Weiss dans les cristaux cubiques de magnétite.

Considérons maintenant l'effet Raman. Dans la théorie classique, on exprime que le tenseur [T] varie au rythme des vibrations moléculaires. Dans une oscillation fondamentale caractérisée par la coordonnée normale q, ce tenseur a la forme :

$$[T] = [T]_0 + \left(\frac{\partial [T]}{\partial q}\right)_0 q. \tag{3}$$

$\left(\frac{\partial [T]}{\partial q}\right)_0$ est le tenseur de polarisabilité dérivé. La partie du moment (1) induite par l'intermédiaire de ce tenseur est responsable de l'effet Raman.

Un milieu de symétrie cubique perd cette symétrie dans les oscillations fondamentales qui n'appartiennent pas au type totalement symétrique. Le tenseur dérivé n'a pas alors la forme simple (2); il peut, en particulier, contenir des coefficients transversaux et sa forme varie lorsqu'on change d'axes de référence. Il en résulte une anisotropie de l'effet Raman dans les cristaux cubiques, bien que les relations entre le moment induit et le champ restent linéaires.

Dans la première partie de ce mémoire, nous étudierons les caractères généraux de l'effet Raman dans les cristaux cubiques. Dans la seconde partie, nous examinerons les résultats expérimentaux obtenus pour un certain nombre de cristaux.

PREMIÈRE PARTIE

§ 1. Types de symétrie et règles de sélection pour les oscillations fondamentales. — Le système cubique comprend cinq groupes finis de symétrie T (2 3), T_h ($2/m\ \overline{3}$), T_d ($\overline{4}\ 3\ m$), O (4 3 2), O_h ($4/m\ \overline{3}\ 2/m$).

Les éléments de symétrie communs à tous ces groupes sont ceux du groupe T : trois axes binaires rectangulaires (C_2^x, C_2^y, C_2^z) et quatre axes ternaires (C_3) deux à deux symétriques par rapport aux axes binaires.

Il existe dans ce groupe trois types d'oscillations fondamentales que nous désignerons, suivant la notation de Placzek, par A, E et F. Les oscillations du type A sont totalement symétriques ; celles du type E symétriques par rapport aux trois axes binaires — ce que nous indiquerons par $s(C_2^x)s(C_2^y)s(C_2^z)$ — et doublement dégénérées par rapport aux quatre axes ternaires, ce que nous indiquerons par $d(C_3)$, q' et q'' étant les deux coordonnées normales correspondantes ; les oscillations F sont triplement dégénérées par rapport aux axes binaires : chacune d'elles se compose de trois oscillations simples qui ont les caractères de symétrie suivants :

$s(C_2^x)a(C_2^y)a(C_2^z)$, coordonnée normale q' ; $a(C_2^x)s(C_2^y)a(C_2^z)$, coordonnée normale q'' ; $a(C_2^x)a(C_2^y)s(C_2^z)$, coordonnée normale q'''.

Les règles de sélection concernant l'effet Raman dans le groupe T ont été étudiées dans un article précédent [6]. Les tenseurs dérivés relatifs aux divers types d'oscillations fondamentales ont la forme suivante, lorsqu'on les rapporte au trièdre d'axes binaires $Oxyz$:

Oscillation A :

$$\left(\frac{\partial[T]}{\partial q}\right)_0 = \varepsilon_A \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \tag{4}$$

Oscillations E :

$$\left.\begin{aligned} \left(\frac{\partial[T]}{\partial q'}\right)_0 &= \begin{vmatrix} -\varepsilon_E - \varepsilon'_E\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\varepsilon_E + \varepsilon'_E\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 2\varepsilon_E \end{vmatrix} \\ \left(\frac{\partial[T]}{\partial q''}\right)_0 &= \begin{vmatrix} -\varepsilon'_E + \varepsilon_E\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & -\varepsilon'_E - \varepsilon_E\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 2\varepsilon'_E \end{vmatrix} \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Oscillations F :

$$\left.\begin{array}{l}\left(\frac{\partial[T]}{\partial q'}\right)_0 = \varepsilon_F \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}, \qquad \left(\frac{\partial[T]}{\partial q''}\right)_0 = \varepsilon_F \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}, \\ \left(\frac{\partial[T]}{\partial q'''}\right)_0 = \varepsilon_F \begin{vmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \end{array}\right\} \quad (6$$

On passe du groupe T aux autres groupes du système cubique en ajoutant aux axes C_2 et C_3 divers éléments de symétrie, ce qui a généralement pour effet de subdiviser les types d'oscillation A, E et F considérés jusqu'ici. Dans chacun de ces groupes, il n'existe qu'un seul type d'oscillations simples actif en effet Raman, un seul d'oscillations doubles, un seul de triples. Placzek a montré qu'il ne s'introduit dans tous ces types aucune règle de sélection nouvelle en outre de celles des types A, E et F dont ils dérivent respectivement. Ce résultat demeure valable si l'on considère, ainsi que nous l'avons fait pour obtenir les règles de polarisation correctes [6], deux tenseurs pour les oscillations E, trois pour les oscillations F. Ainsi, les tenseurs (4), (5), et (6) sont d'application générale dans le système cubique.

§ 2. **Anisotropie de l'effet Raman** [7]. — Cherchons d'abord, en vue de ce qui suivra, la forme que prennent dans divers systèmes d'axes les tenseurs (4), (5) et (6) qui sont, rappelons-le, rapportés aux axes binaires. Les composantes ε_{ij} d'un tenseur dans un système d'axes orthogonaux quelconque sont reliées aux composantes $\varepsilon_{i'j'}$ dans un autre système d'axes par la formule de transformation :

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{i'} \sum_{j'} \varepsilon_{i'j'} \cos(i, i') \cos(j, j'). \qquad (7)$$

Nous n'examinerons que deux cas particuliers de changements d'axes, dont on verra bientôt l'intérêt pratique :

1) Rapportés à des axes $Ox'y'z$, qui se déduisent des axes $Oxyz$ par une rotation de 45° autour de Oz, les tenseurs considérés s'écrivent :

Oscillations A : même expression que (4).

Oscillations E :

$$\left.\begin{array}{l}\left(\frac{\partial[T]}{\partial q'}\right)_0 = \begin{vmatrix} -\varepsilon_E & \varepsilon'_E\sqrt{3} & 0 \\ \varepsilon'_E\sqrt{3} & -\varepsilon_E & 0 \\ 0 & 0 & 2\varepsilon_E \end{vmatrix} \\ \left(\frac{\partial[T]}{\partial q''}\right)_0 = \begin{vmatrix} -\varepsilon'_E & -\varepsilon_E\sqrt{3} & 0 \\ -\varepsilon_E\sqrt{3} & -\varepsilon'_E & 0 \\ 0 & 0 & 2\varepsilon'_E \end{vmatrix} \end{array}\right\} \quad (8)$$

Oscillations F :

$$\left.\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q'}\right)_0 = \varepsilon_F \begin{vmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{vmatrix}, \qquad \left(\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q''}\right)_0 = \varepsilon_F \begin{vmatrix} 0 & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & 0 & -\frac{1}{\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{vmatrix} \\
&\qquad\qquad \left(\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q'''}\right)_0 = \varepsilon_F \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}.
\end{aligned}\right\} \quad (9)$$

2° Rapportés à des axes Ouvw — Ow désignant l'axe ternaire situé dans l'octant positif, Ou un axe perpendiculaire à Ow dans le plan wOz, Ov un axe normal à Ou et à Ow — les tenseurs prennent les expressions suivantes :

Oscillations A : même forme que (4).

Oscillations E :

$$\left.\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q'}\right)_0 = \begin{vmatrix} \varepsilon_E & \varepsilon'_E & \varepsilon_E\sqrt{2} \\ \varepsilon'_E & -\varepsilon_E & -\varepsilon'_E\sqrt{2} \\ \varepsilon_E\sqrt{2} & -\varepsilon'_E\sqrt{2} & 0 \end{vmatrix}, \\
&\left(\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q''}\right)_0 = \begin{vmatrix} \varepsilon'_E & -\varepsilon_E & \varepsilon'_E\sqrt{2} \\ -\varepsilon_E & -\varepsilon'_E & \varepsilon_E\sqrt{2} \\ \varepsilon'_E\sqrt{2} & \varepsilon_E\sqrt{2} & 0 \end{vmatrix}
\end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Oscillations F :

$$\left.\begin{aligned}
&\left(\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q'}\right)_0 = \varepsilon_F \begin{vmatrix} -\frac{2}{3} & -\frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{3\sqrt{2}} \\ -\frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{3\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{2}{3} \end{vmatrix}, \quad \left(\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q''}\right)_0 = \varepsilon_F \begin{vmatrix} -\frac{2}{3} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{3\sqrt{2}} \\ \frac{1}{\sqrt{3}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{6}} \\ \frac{1}{3\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{6}} & \frac{2}{3} \end{vmatrix}, \\
&\qquad\qquad \left(\frac{\partial[\mathrm{T}]}{\partial q'''}\right)_0 = \varepsilon_F \begin{vmatrix} \frac{1}{3} & 0 & -\frac{\sqrt{2}}{3} \\ 0 & -1 & 0 \\ -\frac{\sqrt{2}}{3} & 0 & \frac{2}{3} \end{vmatrix}.
\end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Ces variations dans l'expression des tenseurs relatifs aux oscillations fondamentales des types E et F entraînent des changements de l'intensité I et du facteur de dépolarisation ρ des raies de Raman correspondantes, lorsqu'on fait varier l'orientation du cristal dans le montage destiné à l'étude de l'effet Raman transversal. Soit OX la direction d'éclairement, OY la direction d'observation perpendicu-

laire à OX, OZ une direction normale au plan XOY. Le cristal est généralement taillé sous forme d'un parallélépipède rectangle dont les axes O*rst* coïncident avec les axes OXYZ. En général, si l'on veut éviter que la biréfringence ne vienne fausser la mesure du facteur de dépolarisation, il faut que les axes O*rst* soient parallèles à ceux de l'ellipsoïde des indices. Dans le cas des cristaux cubiques, le parallélipipède peut avoir une orientation quelconque dans le cristal, puisque la biréfringence est nulle. Mais en pratique, il est commode, pour le tailler, de lui donner une orientation simple par rapport aux faces naturelles les plus fréquentes, ce qui conduit en général à faire coïncider le trièdre O*rst* avec l'un des systèmes d'axes $Oxyz$, $Ox'y'z$ ou $Ouvw$ précédemment définis.

En lumière naturelle, le champ électrique de l'onde lumineuse a des composantes E_Y et E_Z d'amplitudes égales E. Le moment induit a des composantes M_X et M_Z. On a, par définition, pour une raie de Raman :

$$\rho = \frac{M_X^2}{M_Z^2} \qquad\qquad I \approx M_X^2 + M_Z^2.$$

D'autre part, on peut écrire :

$$\left.\begin{aligned} M_X^2 &= \sum(\varepsilon_{XY}^2 + \varepsilon_{ZX}^2)\frac{E^2}{2} \\ M_Z^2 &= \sum(\varepsilon_{ZY}^2 + \varepsilon_{ZZ}^2)\frac{E^2}{2} \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

La signification des égalités (12) est la suivante : les indices X, Y, Z, des coefficients ε doivent être pris égaux aux indices *r*, *s*, *t* des axes du cristal qui coïncident avec OX, OY, OZ dans le cas d'étude considéré ; la somme est relative à un, deux ou trois tenseurs, selon que l'oscillation fondamentale à laquelle est due la raie est simple, doublement dégénérée ou triplement dégénérée.

Pour calculer ρ et I, il sera donc commode de considérer dans chaque cas d'étude un *tableau des intensités* Θ dont les coefficients ont pour expression générale :

$$\Theta_{ij} = \sum \varepsilon_{ij}^2, \tag{13}$$

la somme ayant la signification définie plus haut, les indices *i* et *j* ayant les valeurs *r*, *s*, *t* relatives à chaque cas.

A partir des tenseurs (4), (5), (6), (8), (9), (10) et (11), on obtient les tableaux d'intensité suivants :

Oscillations A :

$$\Theta_A = \lambda_A \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}, \tag{14}$$

quel que soit le système d'axes *Orst*, en posant $\lambda_A = \varepsilon_A^2$.

Oscillations E : En posant $\lambda_E = (\varepsilon_E^2 + \varepsilon_E'^2)$, on a :

Axes $Oxyz$: $$\Theta_E = \lambda_E \begin{vmatrix} 4 & 0 & 0 \\ 0 & 4 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \end{vmatrix}, \qquad (15)$$

Axes $Ox'y'z$: $$\Theta_E = \lambda_E \begin{vmatrix} 1 & 3 & 0 \\ 3 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \end{vmatrix}, \qquad (16)$$

Axes $Ouvw$: $$\Theta_E = \lambda_E \begin{vmatrix} 1 & 1 & 2 \\ 1 & 1 & 2 \\ 2 & 2 & 0 \end{vmatrix}. \qquad (17)$$

Oscillations F : avec $\lambda_F = \varepsilon_F^2$, on trouve :

Axes $Oxyz$: $$\Theta_F = \lambda_F \begin{vmatrix} 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{vmatrix}, \qquad (18)$$

Axes $Ox'y'z$: $$\Theta_F = \lambda_F \begin{vmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{vmatrix}, \qquad (19)$$

Axes $Ouvw$: $$\Theta_F = \lambda_F \begin{vmatrix} 1 & \frac{2}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{2}{3} & 1 & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{1}{3} & \frac{4}{3} \end{vmatrix}. \qquad (20)$$

A partir de ces tableaux des intensités, on trouve les résultats rassemblés dans le tableau I. Les cas d'observation ont la signification suivante :

Cas 1. — Parallélépipède cristallin ayant pour axes $Oxyz$, c'est-à-dire ayant ses faces deux à deux normales aux axes quaternaires (faces p du cube). Quelle que soit la disposition relative des axes $Oxyz$ et OXYZ, les résultats sont les mêmes.

Cas 2. — Parallélépipède cristallin d'axes $Ox'y'z$, c'est-à-dire ayant deux faces perpendiculaires à un axe quaternaire C_4^z, les deux autres axes quaternaires bissectant les quatre autres faces (deux faces p du cube et quatre faces b^1 du dodécaèdre rhomboïdal). Il faut alors distinguer trois cas, selon que l'axe Oz est parallèle à OX (2a), à OY (2b) ou à OZ (2c).

Cas 3. — Parallélépipède cristallin d'axes $Ouvw$, c'est-à-dire ayant deux faces perpendiculaires à un axe ternaire C_3^w (faces a^1 de l'octaèdre). Il faut encore distinguer trois cas selon que l'axe Ow est parallèle à OX (3a), à OY (3b) ou à OZ (3c).

TABLEAU I

Cas d'observation.

		1	2a	2b	2c	3a	3b	3c
Raies A	ρ . .	0	0	0	0	0	0	0
	I . .	λ_A	λ_A	λ_A	λ_A	λ_A	λ_A	λ_A
Raies E	ρ . .	0	0	3	$\frac{3}{4}$	2	1	$\frac{3}{2}$
	I . .	$4\lambda_E$	$4\lambda_E$	$4\lambda_E$	$7\lambda_E$	$6\lambda_E$	$6\lambda_E$	$5\lambda_E$
Raies F	ρ . .	2	2	$\frac{1}{2}$	1	$\frac{2}{5}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{5}$
	I . .	$3\lambda_F$	$3\lambda_F$	$3\lambda_F$	$2\lambda_F$	$\frac{7}{3}\lambda_F$	$\frac{7}{3}\lambda_F$	$\frac{8}{3}\lambda_F$

On peut étudier les variations du facteur de dépolarisation lorsque le cristal tourne de façon continue autour de l'un des axes du montage à partir de l'une des positions particulières correspondant à l'un des cas du tableau I. En portant la valeur de ρ sur un rayon vecteur qui fait avec une direction fixe un angle égal à l'angle de rotation du cristal, l'extrémité du vecteur décrit une courbe indicatrice. Ces courbes sont tracées sur la figure 1. Leur examen conduit à certaines remarques.

En premier lieu, les courbes 1, 2 et 3 présentent une symétrie quaternaire, bien que l'axe de rotation soit seulement un axe binaire dans les groupes T, T_h et T_d. De même, les courbes 7, 8 et 9 ont la symétrie de révolution, bien que l'axe de rotation soit un axe ternaire pour le cristal.

En second lieu, on voit immédiatement sur ces courbes dans quelles directions il est le plus profitable de tailler le parallélépipède cristallin et de l'orienter dans le montage pour obtenir les différences les plus nettes entre les divers types de raies, ce qui permet de les classer aisément. Les cas d'observation désignés dans le tableau I par 2*b* et 3*a* sont particulièrement avantageux.

On peut chercher si une anisotropie analogue à celle qu'on vient de décrire pour l'effet Raman existe pour l'absorption infrarouge. Il n'en est rien, comme on peut le voir de la façon suivante. Le moment électrique $\overrightarrow{M}$ produit par le déplacement des noyaux atomiques dans une oscillation fondamentale est fonction linéaire des coordonnées normales qui décrivent cette oscillation. Les seules oscillations fondamentales actives en infrarouge dans les groupes cubiques sont triplement dégénérées [2]; il leur correspond trois coordonnées normales : q', q'' et q''' avec la notation du § 1. Le moment électrique étant un

vecteur polaire, à q', q'' et q''' correspondent des moments dirigés respectivement suivant Ox, Oy et Oz. On peut donc écrire :

$$M_x = \eta_x q', \qquad M_y = \eta_y q'', \qquad M_z = \eta_z q'''. \tag{21}$$

L'absorption infrarouge est commandée par la valeur du carré moyen du moment. On a :

$$\overline{M_x^2} = \overline{M_y^2} = \overline{M_z^2} = \eta^2 \frac{Q^2}{2}, \tag{22}$$

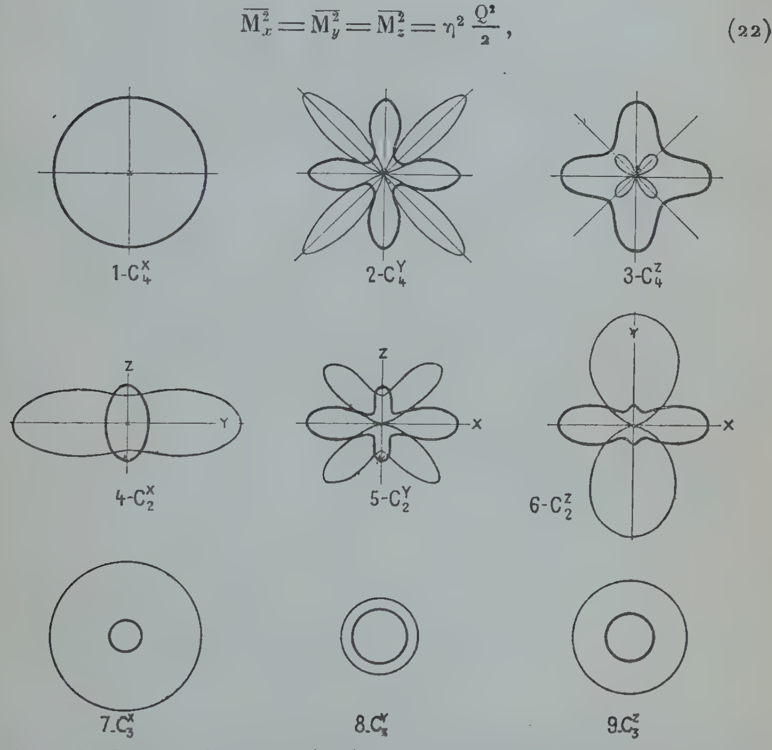


Fig. 1. — Les courbes en traits fins se rapportent aux vibrations E, les courbes en traits forts aux vibrations F.

Q désignant l'amplitude commune aux trois oscillations fondamentales et η la valeur commune des coefficients de (21), ce qui exprime l'équivalence des trois axes binaires dans les groupes cubiques. L'égalité (22), établie pour les projections du moment suivant les axes binaires, subsiste pour une direction quelconque Od. En effet, soient α, β, γ, les cosinus directeurs de cette direction dans le trièdre $Oxyz$. On a :

$$M_d = \alpha M_x + \beta M_y + \gamma M_z,$$

soit, en tenant compte des expressions (22) et du fait que les coordonnées normales q', q'', q''' n'ont pas de relation de phase entre elles :

$$\overline{M_d^2} = \eta^2 \frac{Q^2}{2} (\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2) = \eta^2 \frac{Q^2}{2} . \qquad (23)$$

L'absorption infrarouge est donc isotrope dans les cristaux cubiques.

§ 3. Vérifications expérimentales. — Elles sont de deux sortes :

1° Si certaines raies du spectre de Raman peuvent être attribuées *a priori* à des oscillations fondamentales de types connus — ce qui ne peut se produire que pour des spectres extrêmement simples — on vérifiera l'accord entre les valeurs de ρ calculées et mesurées.

Nous avons fait cette vérification dans le cas de la fluorine. Ce cristal appartient au groupe O_h^5 et sa maille élémentaire contient une molécule F_2Ca. La symétrie propre des ions F^- est celle du groupe T_d ; celle des ions Ca^{++} est O_h. Il n'existe que deux oscillations fondamentales triplement dégénérées, l'une de type F_{1u}, active dans l'absorption infrarouge seulement, l'autre de type F_{2g}, active en effet Raman [2]. On observe bien, en effet, une seule raie de Raman, dont le nombre d'ondes est 322 cm^{-1} [13]. Nous avons mesuré le facteur de dépolarisation de cette raie F dans divers cas d'observation contenus dans le tableau I :

Cas	ρ mesuré	ρ calculé
1. . . .	1,8	2,0
2*a* . . .	1,8	2,0
2*c* . . .	1,2	1,0
3*a* . . .	0,46	0,4

2° Si le spectre de Raman est formé de raies non classées, on obtiendra une vérification en constatant l'accord entre les valeurs de ρ calculées et mesurées pour des cas d'observation aussi variés que possible. Le type de la raie se déduit de l'ensemble de ces mesures. Les données suivantes se rapportent à un nombre restreint de raies : c'est qu'il faut que les cristaux qui leur donnent naissance soient assez volumineux et limpides pour se prêter à une étude dans des orientations variées ; de plus, il faut que les raies soient assez intenses et assez bien isolées dans les spectres pour que les mesures photométriques se fassent dans de bonnes conditions. Malgré tout, la précision de ces mesures n'est pas élevée, pour des raisons que l'on examinera au § 7.

Raies du type A. — En dehors des raies dues aux oscillations totalement symétriques d'ions complexes tels que CO_3, ClO_3, etc., qui présentent une polarisation anormale dans les cristaux cubiques comme dans ceux des autres systèmes [5], les spectres contiennent peu de raies du type A. La raie $\Delta\nu = 148$ cm^{-1} de BrO_3Na fournit un

exemple de ce type : dans les cas d'observation 2*a*, 2*b* et 3*a*, elle n'a pas donné de composante *i* mesurable.

Raies du type E :

Cas	ρ calculé	ρ mesuré I	ρ mesuré II
2*a* . . .	0	< 0,03	0
2*b* . . .	3	> 1	3,0
3*a* . . .	2	3,7	1,9
3*b* . . .	1	0,97	—

I : $\Delta\nu = 123{,}5$ de $(NO_3)_2Pb$; II : $\Delta\nu = 357$ de BrO_3Na.

Raies du type F :

Cas	ρ calculé	ρ mesuré I	ρ mesuré II	ρ mesuré III	ρ mesuré IV	ρ mesuré V
1 . . .	2	—	—	—	2,8	—
2*a* . . .	2	1,95	> 1	—	2,3	2,2
2*b* . . .	0,5	0,52	0,41	0,55	0,43	0,49
3*a* . . .	0,4	0,44	0,48	0,42	0,58	0,43
3*b* . . .	0,75	0,76	0,77	—	—	—

I : $\Delta\nu = 96$ de $(NO_3)_2Pb$; II : $\Delta\nu = 145$ de $(NO_3)_2Pb$; III : $\Delta\nu = 170$ de $SnCl_6K_2$; IV : $\Delta\nu = 984$ de ClO_3Na ; V : $\Delta\nu = 376$ de BrO_3Na.

DEUXIÈME PARTIE

§ 4. **Méthode d'étude.** — Pour analyser complètement un spectre de Raman, il faut pouvoir rattacher chaque raie à un mode d'oscillation déterminé. Les résultats obtenus dans la première partie permettent déjà de distribuer les raies de Raman d'un cristal cubique entre les divers types d'oscillations fondamentales, en partant d'un seul cas d'observation convenablement choisi. Pour aller plus loin dans l'analyse du spectre des cristaux ioniques ou moléculaires — dont nous nous occupons exclusivement — nous nous appuierons sur des règles empiriques et sur des méthodes approximatives de calcul [14].

Les premières se rapportent à l'ordre de grandeur des fréquences et des intensités des raies. Elles proviennent de ce que les ions complexes ou les molécules contenus dans les cristaux considérés conser-

vent une grande individualité. Il en résulte d'abord que les oscillations fondamentales du cristal se séparent en *oscillations internes* et *oscillations externes*, ces dernières se subdivisant en *oscillations des centres de gravité* et en *librations* des ions complexes ou des molécules. D'autre part, l'expérience montre que les raies d'oscillations internes se groupent en ensembles Σ_i plus ou moins fournis, les fréquences des raies d'un même ensemble étant voisines d'une des fréquences ν_i de la molécule ou de l'ion libres, connues par l'étude du composé à l'état gazeux ou dissous.

Le classement des raies d'un ensemble se fait en appliquant une méthode de couplage [3] utilisée par l'un de nous [5], qui permet, en outre, de calculer les intensités et les facteurs de dépolarisation à l'approximation d'ordre zéro, c'est-à-dire en supposant que les molécules ou les ions complexes sont soumis à un champ perturbateur ayant la symétrie de leur entourage cristallin et une intensité infiniment petite. La méthode s'étend à l'étude des librations [8] et permet aussi de définir des ensembles, sans qu'on puisse rattacher ceux-ci à une fréquence de la molécule ou de l'ion libres.

§ 5. **Cristaux contenant des ions de symétrie ternaire.** — Nous allons examiner en détail un cas particulier de la méthode de couplage, tant parce qu'il présente de l'importance pour les cristaux que nous étudierons plus loin, que parce qu'il a déjà donné lieu à des conclusions incomplètes [15]. Ce cas est celui où le cristal est formé d'ions complexes ayant à l'état libre la symétrie au moins ternaire (ClO_3, BrO_3, NO_3, SO_4) et la conservant dans l'édifice cubique. La maille élémentaire renferme, dans les cas que nous avons étudiés, soit quatre de ces ions, par répétition autour des axes binaires, soit huit lorsqu'elle possède un centre de symétrie.

Quel que soit le groupe ternaire auquel appartient l'ion libre, il a dans le cristal la symétrie C_{3v} ou C_3. Dans les deux cas, ses oscillations actives en effet Raman se classent en deux types seulement : symétrique $s(C_3)$ et doublement dégénéré $d(C_3)$.

Considérons d'abord les oscillations $s(C_3)$ et couplons-les entre les quatre ions symétriques l'un de l'autre par rapport aux axes binaires. Une oscillation fondamentale étant symétrique ou antisymétrique par rapport à un axe binaire, il existe deux modes de couplage : l'un $s(C_2^x)s(C_2^y)s(C_2^z)$ qui donne une oscillation totalement symétrique dans le cristal ; l'autre, qui conduit à une oscillation triplement dégénérée et résulte de l'ensemble des trois couplages $s(C_2^x)a(C_2^y)a(C_2^z)$, $a(C_2^x)s(C_2^y)a(C_2^z)$, $a(C_2^x)a(C_2^y)s(C_2^z)$ (cf. § 1). L'ensemble Σ_i dérivé d'une oscillation symétrique d'un ion comprend donc deux raies, l'une de type A, l'autre de type F. Cette conclusion s'applique également à l'ensemble dérivé de la libration $s(C_3)$ d'un ion, c'est-à-dire de celle qui s'effectue autour de l'axe ternaire.

Couplons maintenant les oscillations $d(C_3)$ comme nous venons de le faire pour les oscillations $s(C_3)$. Le mode de couplage $s(C_2^x)s(C_2^y)s(C_2^z)$ conduit à une oscillation doublement dégénérée dans le cristal (type E). Le mode de couplage $s(C_2^x)a(C_2^y)a(C_2^z)$, $a(C_2^x)s(C_2^y)a(C_2^z)$, $a(C_2^x)a(C^y)s(C_2^z)$ donne une oscillation triplement dégénérée du cristal. Insistons sur le fait que cette dernière oscillation, bien que doublement dégéné ée pour chacun des quatre ions par rapport à son propre axe ternaire, n'est pas doublement dégénérée si l'on considère l'ensemble des quatre ions de la maille ; en toute rigueur, il doit donc se produire une décomposition de l'oscillation double de chaque ion, chacune des deux composantes donnant naissance à une oscillation triple dans le cristal. L'ensemble Σ_j dérivé d'une oscillation doublement dégénérée ν_j d'un ion comprend donc trois raies : une de type E, deux de type F. Le même résultat est valable pour l'ensemble dérivé de la libration $d(C_3)$ d'un ion, libration qui se fait autour de deux axes normaux entre eux et perpendiculaires à C_3.

Rien n'est modifié aux dénombrements qui précèdent si la maille contient huit ions au lieu de quatre ; le couplage par rapport au centre de symétrie qui existe alors produit bien une séparation des types A, E et F en deux, mais un seul des types résultants (celui d'indice g de Placzek) est actif en effet Raman.

§ 6. Calcul des intensités relatives des raies d'un même ensemble. — Numérotons I, II, III, IV les ions considérés. Ils se correspondent par symétrie de la manière suivante. L'ion I étant situé dans l'octant positif du trièdre $Oxyz$, par transposition autour de Ox, I → II ; autour de Oy, I → III ; autour de Oz, I → IV.

Considérons un tenseur relatif à une oscillation fondamentale quelconque de l'ion I et rapportons-le aux axes $Oxyz$ du cube. Les tenseurs relatifs à la même vibration avec la même phase pour les ions II, III et IV ne diffèrent du premier que par le changement du signe de certains coefficients. Si nous représentons schématiquement le premier tenseur par :

$$[T]_{I} = \begin{vmatrix} + & + & + \\ + & + & + \\ + & + & + \end{vmatrix},$$

on a :

$$[T]_{II} = \begin{vmatrix} + & - & - \\ - & + & + \\ - & + & + \end{vmatrix}, \qquad [T]_{III} = \begin{vmatrix} + & - & + \\ - & + & - \\ + & - & + \end{vmatrix},$$

$$[T]_{IV} = \begin{vmatrix} + & + & - \\ + & + & - \\ - & - & + \end{vmatrix}.$$

Cela posé, le couplage $s(C_2^x)\overline{s(C_2^y)}s(C_2^z)$ donne pour expression du tenseur $[T]_A$ relatif à la maille :

$$[T]_A = [T]_I + [T]_{II} + [T]_{III} + [T]_{IV} = 4 \begin{vmatrix} + & 0 & 0 \\ 0 & + & 0 \\ 0 & 0 & + \end{vmatrix}. \qquad (24)$$

Le couplage $s(C_2^x)a(C_2^y)a(C_2^z)$ donne :

$$[T]'_F = [T]_I + [T]_{II} - [T]_{III} - [T]_{IV} = 4 \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & + \\ 0 & + & 0 \end{vmatrix}, \qquad (25)$$

de même le couplage $a(C_2^x)s(C_2^y)a(C_2^z)$:

$$[T]''_F = [T]_I - [T]_{II} + [T]_{III} - [T]_{IV} = 4 \begin{vmatrix} 0 & 0 & + \\ 0 & 0 & 0 \\ + & 0 & 0 \end{vmatrix}, \qquad (26)$$

enfin le couplage $a(C_2^x)a(C_2^y)s(C_2^z)$:

$$[T_F]''' = [T]_I - [T]_{II} - [T]_{III} + [T]_{IV} = 4 \begin{vmatrix} 0 & + & 0 \\ + & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}. \qquad (27)$$

Passons maintenant à l'examen des cas concrets. Le tenseur relatif à une oscillation totalement symétrique d'un ion libre de symétrie C_{3v} a pour expression :

$$\left(\frac{\partial[T]}{\partial q}\right)_0 = \begin{vmatrix} \varepsilon_1 & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_1 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_3 \end{vmatrix}, \qquad (28)$$

lorsqu'on le rapporte à ses axes, c'est-à-dire ici au trièdre $Ouvw$. On peut rapporter ce tenseur au trièdre $Oxyz$ au moyen du tableau suivant de cosinus directeurs :

	u	v	w
x	$\frac{-1}{\sqrt{6}}$	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$
y	$\frac{-1}{\sqrt{6}}$	$\frac{-1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$
z	$\sqrt{\frac{2}{3}}$	0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$

(29)

on trouve :

$$[T]_I = \frac{1}{3} \begin{vmatrix} 2\varepsilon_1 + \varepsilon_3 & -\varepsilon_1 + \varepsilon_3 & -\varepsilon_1 + \varepsilon_3 \\ -\varepsilon_1 + \varepsilon_3 & 2\varepsilon_1 + \varepsilon_3 & -\varepsilon_1 + \varepsilon_3 \\ -\varepsilon_1 + \varepsilon_3 & -\varepsilon_1 + \varepsilon_3 & 2\varepsilon_1 + \varepsilon_3 \end{vmatrix}. \qquad (30)$$

Le couplage donne pour le tenseur $[T]_A$, d'après (24) :

$$[T]_A = \frac{4}{3}(2\varepsilon_1 + \varepsilon_3) \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}$$

d'où pour le coefficient λ_A (cf. tableau I) :

$$\lambda_A = \frac{16}{9}(2\varepsilon_1 + \varepsilon_3)^2. \tag{31}$$

Le calcul des trois tenseurs $[T]_F$ (25), (26), (27) donne la valeur du coefficient λ_F :

$$\lambda_F = \frac{16}{9}(\varepsilon_3 - \varepsilon_1)^2. \tag{32}$$

Une oscillation doublement dégénérée d'un ion de symétrie C_3 ou C_{3v} est caractérisée par deux tenseurs dérivés [6] ; l'un d'eux a la forme suivante, dans les axes $Ouvw$:

$$\left(\frac{\partial[T]}{\partial q'}\right)_0 = \begin{vmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_2 & \varepsilon_3 \\ \varepsilon_2 & -\varepsilon_1 & \varepsilon_4 \\ \varepsilon_3 & \varepsilon_4 & 0 \end{vmatrix} \tag{33}$$

l'autre, relatif à la coordonnée normale q'', s'en déduit en remplaçant ε_1 par ε_2, ε_2 par $-\varepsilon_1$, ε_3 par $-\varepsilon_4$ et ε_4 par ε_3.

En rapportant le tenseur (33) au trièdre d'axes $Oxyz$, on obtient le tenseur de composantes :

$$\left.\begin{aligned}
\varepsilon'_{xx} &= \frac{1}{3}\left(\varepsilon_1 + \varepsilon_3\sqrt{2}\right) - \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\varepsilon_2 - \varepsilon_4\sqrt{2}\right) \\
\varepsilon'_{yy} &= -\frac{1}{3}\left(\varepsilon_1 + \varepsilon_3\sqrt{2}\right) + \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\varepsilon_2 - \varepsilon_4\sqrt{2}\right) \\
\varepsilon'_{zz} &= \frac{2}{3}\left(\varepsilon_1 + \varepsilon_3\sqrt{2}\right) \\
\varepsilon'_{xy} &= \frac{2}{3}\left(\varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_3}{\sqrt{2}}\right) \\
\varepsilon'_{yz} &= -\frac{1}{3}\left(\varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_3}{\sqrt{2}}\right) - \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\varepsilon_2 + \frac{\varepsilon_4}{\sqrt{2}}\right) \\
\varepsilon'_{zx} &= -\frac{1}{3}\left(\varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_3}{\sqrt{2}}\right) + \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\varepsilon_2 + \frac{\varepsilon_4}{\sqrt{2}}\right),
\end{aligned}\right\} \tag{34}$$

et, *mutatis mutandis*, le tenseur de la coordonnée q''.

Le couplage symétrique par rapport aux trois axes binaires conduit à la valeur du coefficient λ_E relative à l'oscillation double dans le cristal :

$$\lambda_E = \frac{16}{9}\left[\left(\varepsilon_1 + \varepsilon_3\sqrt{2}\right)^2 + \left(\varepsilon_2 - \varepsilon_4\sqrt{2}\right)^2\right], \tag{35}$$

tandis que le couplage symétrique par rapport à l'un des axes binaires et antisymétrique par rapport aux autres donne la valeur :

$$\lambda_{FF} = \frac{16}{9} \cdot 4\left[\left(\varepsilon_1 - \frac{\varepsilon_3}{\sqrt{2}}\right)^2 + \left(\varepsilon_2 + \frac{\varepsilon_4}{\sqrt{2}}\right)^2\right] \qquad (36)$$

relative à l'ensemble des deux oscillations triples supposées non séparées [1].

Les valeurs des coefficients λ que nous venons de calculer se simplifient dans des cas particuliers :

1) Libration autour de l'axe ternaire Ow. Elle est $s(C_{3v})$. En première approximation, le seul coefficient du tenseur dérivé qui subsiste est $\varepsilon_{uv} = \frac{1}{2}\alpha_0(g - g')$, g et g' étant les réfractivités principales mesurées suivant Ou, Ov, α_0 étant l'amplitude de la libration. Puisque dans ce cas $g = g'$, on a ainsi $\varepsilon_{uv} = 0$: la libration ne donne pas de raie de Raman.

2) Libration dégénérée autour d'axes perpendiculaires à Ow. Elle est $d(C_{3v})$. La théorie [8] montre que les deux tenseurs ont la forme (33) où l'on fait $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0$ et par exemple, $\varepsilon_4 = 0$. Par couplage, on obtient :

$$\lambda_E = \frac{32}{9}\varepsilon_3^2, \qquad \lambda_{FF} = \frac{32}{9}\varepsilon_3^2 \qquad (37)$$

Le tableau I montre que l'intensité des oscillations doublement dégénérées est supérieure à celle de l'ensemble des deux oscillations triplement dégénérées, dans tous les cas d'observation.

3) Vibration $d(C_{3v})$ pour un ion plan à l'état libre (NO_3 par exemple). A l'approximation d'ordre zéro, les règles de sélection donnent $\varepsilon_3 = \varepsilon_4 = 0$; d'où :

$$\lambda_E = \frac{16}{9}(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2), \qquad \lambda_{FF} = \frac{16}{9} \cdot 4(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2). \qquad (38)$$

C'est cette fois l'intensité des oscillations triples confondues qui est supérieure dans tous les cas à celle de l'oscillation double.

§ 7. **Etude expérimentale du spectre de Raman.** — Partant des analyses théoriques qui précèdent, nous avons étudié le spectre de Raman d'un certain nombre de cristaux appartenant à divers groupes du système cubique : O_h, T_h, T.

Hormis la fluorine, ces cristaux ont été obtenus par évaporation lente, sur acide sulfurique, de leurs solutions aqueuses, à tempéra-

[1] L'intensité calculée par la formule (36) se rencontre expérimentalement lorsque l'action du champ cristallin qui fait cesser la dégénérescence (cf. § 5) n'est pas assez intense pour séparer les fréquences des deux oscillations triples.

ture constante comprise entre 15° et 20° C. selon les cas. Leur structure cristalline, déterminée par les rayons X, est connue; nous emprunterons les données qui s'y rapportent aux *Strukturberichte*. Dans chaque cas, nous indiquerons : le groupe infini de structure, le nombre Z de molécules contenues dans la plus petite maille, le groupe de symétrie propre des divers atomes. Nous dénombrerons et classerons en théorie les oscillations fondamentales actives dans l'effet Raman selon leurs types de symétrie, d'abord suivant les notations de Placzek [10], puis en les rattachant aux oscillations internes des ions complexes, aux librations de ces ions et aux oscillations des centres de gravité des ions (cf. § 4). Enfin, nous comparerons les prévisions théoriques aux résultats de l'expérience.

Le spectrographe utilisé [5] donnait une dispersion de 20 Å par millimètre au voisinage de 4500 Å. La séparation des deux composantes, horizontale et verticale, de la vibration diffusée, était obtenue au moyen d'un prisme de Wollaston. La mesure du facteur de dépolarisation ρ se faisait par photométrie photographique. Aux causes d'incertitude dans ces mesures, discutées par MM. Cabannes et Rousset [4], s'en ajoutait une autre, systématique et due au défaut bien connu de la loi de réciprocité : pour des raisons d'ordre matériel, les spectres de gradation de nos plaques s'obtenaient en des temps de pose beaucoup plus courts que les spectres de Raman.

D'autre part, on peut se convaincre par l'examen des courbes de la figure 1 que, dans bien des cas, une erreur de quelques degrés sur la taille du parallélépipède cristallin ou sur son orientation par rapport aux axes du montage peut entraîner des variations importantes de ρ. Or l'exactitude de la taille des cristaux ne peut être suivie pour les cristaux cubiques par les méthodes optiques applicables aux cristaux uniaxes et biaxes ; on ne peut que se référer aux faces naturelles.

Enfin la variation rapide de ρ dans certaines directions peut entraîner une erreur due à la convergence du faisceau incident, qui, pour des raisons pratiques, ne pouvait être nulle et a varié dans nos mesures entre 0,4 et 0,8.

Pour toutes ces raisons, les mesures de I et de ρ sont affectées d'erreurs systématiques et accidentelles assez considérables, qui toutefois ne laissent jamais hésiter sur le type de la vibration qui donne naissance à une raie donnée, surtout lorsqu'on étudie le cristal dans plusieurs orientations.

§ **8. Etain IV hexachlorure de potassium** $[SnCl_6]K_2$. — Groupe $O_h^5 - Fm3m$. $Z = 1$. Symétrie propre : $Sn = O_h$, $Cl = C_{4v}$, $K = T_d$. Quatre oscillations fondamentales sont actives. Le tableau suivant donne le dénombrement des degrés de liberté des familles d'atomes dans ces oscillations, ainsi que le dénombrement des oscillations internes, des librations et des oscillations des centres de gravité.

	C_{4v}	T_d	O_h	Int.	C. d. g.
A_{1g} . . .	1	0	0	1	0
E_g . . .	1	0	0	1	0
F_{2g} . . .	1	1	0	1	1

Trois d'entre elles sont des oscillations internes de l'ion octaédrique $(SnCl_6)^{--}$. Cet ion a la même symétrie à l'état libre que dans le cristal : groupe O_h. Or l'un de nous [11] a déterminé son spectre, dans des solutions de $(SnCl_6)H_2$; on trouve une raie polarisée $\rho = 0$, donc de type A_{1g}, à 312 cm^{-1}, et deux raies dépolarisées $\rho = 6/7$, à 240 cm^{-1} et à 159 cm^{-1}, entre lesquelles on ne peut distinguer la raie de type E de la raie de type F. La vibration supplémentaire que l'on prévoit dans le cristal est due à une oscillation externe, dans laquelle les deux ions K^+ de la maille décrivent des ellipses quelconques, symétriques l'une de l'autre par rapport au centre.

Résultats expérimentaux. — Les résultats les plus complets ont été obtenus dans le cas 2*b*. Ils permettent de classer sans ambiguïté les quatre raies du spectre (cf. aussi tableau, p. 531).

$\Delta\nu$ . . .	143,5	170,5	242	321
ρ	$0 < \rho < 1$	0,55	2,5	0,08
$I + i$ . .	0,4	6,5	1,5	10
Type . .	F_{2g}	F_{2g}	E_g	A_{1g}

Yost, Steffens et Gross [18] ont étudié, en partant de l'hypothèse des forces centrales, les oscillations fondamentales d'une molécule en forme d'octaèdre régulier centré et ont établi entre les trois fréquences actives en effet Raman la relation :

$$\Delta\nu_A^2 = \Delta\nu_E^2 + \frac{3}{2}\Delta\nu_F^2,$$

qui, dans le cas d'un fluide, permettraït de choisir $\Delta\nu_E$ et $\Delta\nu_F$ entre les deux raies dépolarisées. Cette relation se vérifie à 1 o/o près dans le cas de l'ion $(SnCl_6)^{--}$, en prenant pour $\Delta\nu_F$, la valeur 170,5, ce qui conduit à attribuer à la vibration des ions K^+ la fréquence 143,5.

§ 9. Zinc II tétracyanure de potassium $[Zn(CN)_4]K_2$. — Groupe $O_h^7 - Fd3m$. $Z = 2$. Symétrie propre : $Zn = T_d$, $K = D_{3d}$, C et $N = C_{3v}$. Neuf oscillations fondamentales sont actives.

	C_{3v}	D_{3d}	T_d	Int.	Lib.	C. d. g.
A_{1g} . . .	1	0	0	2	0	0
E_g . . .	1	0	0	2	0	0
F_{2g} . . .	2	0	1	4	0	1

L'ion complexe $[Zn(CN)_4]^{--}$ possède à l'état libre la symétrie du groupe T_d, la même que dans le cristal. On doit donc retrouver dans le spectre de celui-ci les raies correspondant aux oscillations internes de l'ion en solution, soit deux raies de type A_1, deux de type E et quatre de type F_2 (l'oscillation de type F_1 étant inactive en effet Raman). La présence de deux ions dans la maille ne modifie pas ce dénombrement, car seul le couplage symétrique par rapport au centre de symétrie donne des fréquences actives. On peut d'ailleurs tenter un classement des fréquences de l'ion $[Zn(CN_4)]^{--}$ d'après leur ordre de grandeur. L'expérience montre que la fréquence de l'ion CN^- libre, située vers 2 080 cm^{-1} se retrouve peu altérée, dans le spectre de tous les cyanures complexes [11] : on peut donc considérer isolément les oscillations des ions CN^- dans l'ensemble $[Zn(CN)_4]$, où ils possèdent la symétrie C_{3v}. Appliqué à cet ensemble, le couplage décrit au § 5 montre que l'unique vibration C — N, qui est $s(C_{3v})$ doit donner naissance à une raie de type A_1 et à une raie de type F_2. Pour classer les autres vibrations de l'ion complexe, considérons chaque ion CN^- comme un tout X. L'ion tétraédrique ZnX_4 possède alors, comme SO_4^{--} par exemple, quatre oscillations fondamentales actives en effet Raman ($1A_1$, 1E, $2F_2$). Les deux dernières des neuf oscillations fondamentales considérées proviennent de la libration d'un groupe CN autour d'axes normaux aux axes ternaires du tétraèdre ZnC_4 ; par couplage, cette libration, qui est $d(C_3)$, doit donner une oscillation de type E et deux oscillations triplement dégénérées. Parmi celles-ci, l'une est la dernière des oscillations F_2 de l'ion complexe, l'autre est l'oscillation F_1 inactive.

Le spectre de l'ion $Zn(CN)_4$ en solution a été étudié par l'un de nous [11], qui n'y a trouvé que deux raies : l'une en 2 143 cm^{-1} correspondant à l'oscillation A_1 dérivée de la vibration C — N, l'autre à 296 cm^{-1} que l'on doit sans doute attribuer à une oscillation de l'ensemble ZnX_4.

Outre les raies dues aux oscillations que l'on vient de décrire, on doit trouver dans le cristal une oscillation de type F_{2g} dans laquelle les deux ions $[Zn(CN)_4]^{--}$ effectuent des oscillations de translation symétriques par rapport au centre de symétrie de la maille.

Résultats expérimentaux. — Sur neuf raies prévues théoriquement, nous n'en avons trouvé que six. Les résultats suivants se rapportent au cas 3*a* :

$\Delta\nu$ . . .	92	125	317	347	2 125	2 158
ρ	<1	2,0	1,7	0	<1	0,15
$I + i$ . .	*f*	1,5	0,5	0,2	*tf*	10
Type . .	F_{2g} ou A_{1g}	E_g	E_g	A_{1g}	F_{2g} ou A_{1g}	A_{1g}

D'après l'ordre de grandeur de leurs fréquences, l'attribution des raies 2 158 et 2 125 est certaine : elles sont dues à la vibration C — N ;

et comme la première est de type A_{1g}, l'autre ne peut être que du type F_{2g}. La seconde raie de type A_{1g} prévue par la théorie se trouve à 347 cm^{-1} : elle représente donc l'oscillation totalement symétrique du groupe tétraédrique ZnX_4, ce qui s'accorde avec l'ordre de grandeur de sa fréquence, comparée à celle d'autres cyanures complexes [11]. Telles sont les attributions les plus sûres. Quant à la raie 317, elle est peut-être due à la libration des groupes C — N, car sa fréquence semble trop élevée pour qu'elle provienne de l'oscillation E du groupement ZnX_4; celle-ci donnerait plutôt la raie à 125 cm^{-1}. Enfin la raie 92, que l'examen direct de sa polarisation ne permet pas de classer dans l'un des types A ou F, appartient sûrement au type F_{2g}, toutes les raies A étant attribuées ; mais nous ne savons pas si l'on doit en chercher l'origine plutôt dans l'oscillation de translation des ions complexes ou dans l'une des oscillations F du groupement ZnX_4, bien que l'on puisse remarquer, en faveur de cette dernière attribution, que l'on trouve une raie de fréquence très voisine (94 à 98 cm^{-1}) dans le spectre de nombreux cyanures complexes en solution [11].

§ **10. Nitrates alcalino-terreux** $(NO_3)_2Me$, (Me = Sr, Ba, Pb). — Groupe T_h^6 — Pa^3. Z = 4. Symétrie propre : Me = C_{3i}, N = C_3, O = C_1 :

	C_1	C_3	C_{3i}	Int.	Lib.	C. d. g.
A_g . . .	3	1	0	2	1	1
E_g . . .	3	1	0	2	1	1
F_g . . .	9	3	0	6	3	3

L'ion NO_3^- en solution est plan et a la symétrie D_{3h}. Sur quatre oscillations fondamentales, les trois qui sont planes sont actives dans l'effet Raman : l'une $s(C_3)$ à 1 050 cm^{-1} (ν_1), les deux autres $d(C_3)$ à 720 cm^{-1} (ν_3) et 1 390 cm^{-1} (ν_4). L'oscillation gauche ν_2 à 830 cm^{-1}, $s(C_3)$, est inactive dans l'effet Raman et active dans l'absorption. Le plan de symétrie perpendiculaire à l'axe ternaire disparaissant dans le cristal, où l'ion NO_3^- a la symétrie C_3, l'oscillation ν_2 peut, en principe, devenir active en effet Raman. Par couplage entre les quatre ions de la maille (cf. § 5), les oscillations $s(C_3)$ ν_1 et ν_2 doivent donner deux ensembles Σ_1 et Σ_2 composés chacun d'une raie de type A_g et d'une raie F_g et les oscillations $d(C_3)$ ν_3 et ν_4 deux ensembles Σ_3 et Σ_4 ($1E_g$ et $2F_g$), soit au total dix oscillations internes actives.

Parmi les oscillations externes, la libration d'un ion NO_3^- autour de son axe ternaire donne par couplage un ensemble $1A_g$ et $1F_g$, mais il est évident qu'un tel mouvement ne fait pas sensiblement varier la

polarisabilité et qu'on ne doit guère s'attendre à voir apparaître les raies de Raman correspondantes ; la libration d'un ion NO_3^- autour d'un axe perpendiculaire à C_3 doit donner un ensemble (1E_g et 2F_g), dont les raies pourront être d'intensité notable.

Quant aux oscillations des centres de gravité, elles se ramènent aux déplacements des ions NO_3^-, les ions Me^{++} demeurant immobiles dans toutes les oscillations actives. Un déplacement de NO_3^- le long de l'axe ternaire qui le porte est $s(C_3)$ et donne par couplage un ensemble (1A_g et 1F_g), tandis qu'un déplacement dans une direction perpendiculaire est $d(C_3)$ et donne un ensemble (1E_g et 1F_g).

Résultats expérimentaux [12]. — Le nitrate de strontium a été préparé en évaporant lentement, à 36° C., une solution aqueuse contenant 85 o/o de sel et 10 o/o d'acide nitrique concentré. Le nitrate de baryum a été obtenu par évaporation à 18° C. sur chlorure de calcium (1) d'une solution à 15 o/o additionnée de 5 o/o d'acide nitrique. Enfin le nitrate de plomb s'obtient en évaporant à 18° C. une solution à 35 o/o contenant 10 o/o d'acide nitrique.

Nitrate de strontium. Cas 3a.

$\Delta\nu$	108	129	146	165	182	715	736	1 055	1 369	1 403	1 423	1 624
ρ	0,5	3,3	0	0,45	1,6	< 1	0,9	0,08	1,3	0,6	0,6	0
$I+i$	3,8	∾ 1	0.3	1,4	6,2	*tf*	1,3	10	0,2	0,3	0,2	0,1
Type	F_g	E_g	A_g	F_g	E_g	F_g ?	—	A_g	E_g	F_g	F_g	A_g

Nitrate de baryum. Cas 3a.

$\Delta\nu$	84	98	110	122,5	135	158	703	731	1 048	1 356,5	1 387	1 412	1 634,5
ρ	0,4	—	0,3	2,0	3,0	—	< 1	2,2	0,1	1,7	0,3	0,4	0
$I+i$	7	1,5	1,9	2,4	3.9	*tf*	*tf*	2,0	10	0,2	0,2	0,3	0,1
Type	F_g	A_g	F_g	E_g	E_g	A_g ou F_g	F_g	—	A_g	E_g	F_g	F_g	A_g

Nitrate de plomb.

$\Delta\nu$	96	123	145	158	162	703,5	730	1 049	∾ 1 327	∾ 1 395	1 610
ρ Cas 2a.	1,95	< 0,03	> 1	> 1 ?	0	∾ 1	∾ 1	0,4	0	∾ 1	0
ρ 2b	0,52	⩾ 1	0,41	< 1	> 1	—	∾ 1	0,17	—	—	—
ρ 3a	0,44	3,7	0,48	< 1	> 1	—	0,6	0,16	—	—	0
ρ 3b	0,76	0,97	0,77	∾ 1	∾ 1	—	< 1	0,2	—	—	0
$I+i$ (2)	7	1	1,6	*f*	2,5	*tf*	0,3	10	*tf*	*tf*	*f*
Type	F_g	E_g	F_g	F_g	E_g	F_g ?	E_g+F_g	A_g	A_g ou E_g	F_g	A_g

La division du spectre en vibrations internes et externes est très nette dans les spectres des trois nitrates. Nous comparerons d'abord

(1) L'évaporation sur acide sulfurique trouble les solutions, la tension de vapeur de l'acide étant suffisante pour former une petite quantité de sulfate de baryum.

(2) Cas 3a.

entre elles les raies de vibrations externes. Pour faire ressortir l'homologie que présentent entre eux les spectres de basses fréquences, il faut placer celui du plomb entre ceux du strontium et du baryum (fig. 2), c'est-à-dire suivre l'ordre de grandeur croissante, non des masses atomiques, mais des rayons ioniques. Il est d'ailleurs normal que le déplacement des fréquences ne soit pas sous l'influence de la masse des cations, puisque ceux-ci demeurent immobiles dans les oscillations actives, mais dépende de leur rayon si les forces de liaisons sont de nature électrostatique, leur charge étant la même.

Sur les dix raies externes permises par les regles de sélection, nous avons dit que la raie A_g et la raie F_g dérivées des librations autour des axes ternaires doivent être pratiquement inactives. Restent huit vibrations, donnant une raie A_g, deux raies E_g et cinq raies F_g. On ne rencontre dans aucun des spectres toutes les raies F_g prévues, mais seulement deux (Sr) ou trois (Pb et Ba) ; il est vrai que les deux oscillations de type F_g dérivées par couplage d'un mouvement $d(C_3)$ d'un ion (§ 5) peuvent avoir des fréquences pratiquement confondues. Une raie de type A_g apparaît dans les spectres des nitrates de strontium et de baryum : on en déduit que la faible raie $\Delta\nu = 158$ du nitrate de baryum, dont l'expérience ne nous a pas permis de déterminer le type avec certitude, serait de type F_g. Enfin, dans les trois spectres, on trouve les deux raies de type E_g prévues par la théorie. L'une d'elles est produite par les librations des ions NO_3^-, l'autre nécessairement par le mouvement de leurs centres de gravité perpendiculairement à l'axe ternaire [1]. L'une de ces raies E_g occupe une position peu variable dans les trois spectres, la fréquence de l'autre décroît au contraire lorsque croît le rayon ionique; mais cette différence ne permet guère de préciser leur attribution. On peut chercher à y parvenir en remarquant que le tableau I et les relations (37) indiquent que l'intensité des deux raies F_g provenant d'une libration par

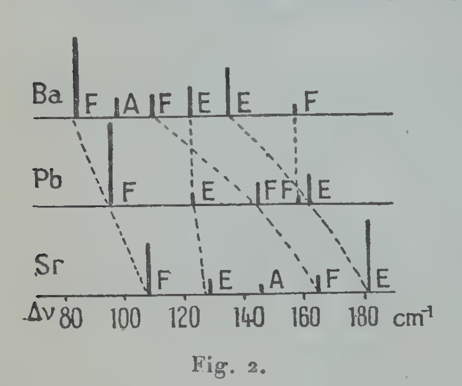


Fig. 2.

(1) On voit sur cet exemple, comme sur d'autres, l'insuffisance de la théorie qui cherche l'origine des raies externes dans les librations exclusivement.

couplage doit être environ 2,6 fois plus faible que celle de la raie E_g qui leur est associée ; mais l'examen de la figure montre qu'il est aussi plausible de faire correspondre aux fréquences de librations les couples homologues de raies 110 et 135 (Ba), 145 et 162 (Pb), 165 et 182 (Sr) que les couples 122,5 et 158 (Ba), 123 et 158 (Pb), la raie F_g associée à la raie 129 manquant dans le spectre du nitrate de strontium.

L'analogie entre les spectres des trois nitrates est plus nette encore dans le domaine des oscillations internes. La vibration ν_1 de l'ion NO_3^- donne une forte raie de type A_g dont le facteur de dépolarisation varie selon les cas d'observation, comme on le voit dans le cas du plomb, au lieu d'être nul dans tous les cas, comme le voudrait la théorie. On peut interpréter ces faits de deux façons différentes, soit en les rapprochant des variations analogues, d'ailleurs encore inexpliquées, que l'on observe pour la raie de vibration totalement symétrique des ions NO_3^- et CO_3^{--} dans les cristaux appartenant à divers systèmes [5], soit en admettant que la raie considérée est en réalité formée par la superposition de la raie de type A_g et de la raie de type F_g qui doivent former l'ensemble Σ_1 par couplage ; les variations quantitatives de ρ suivant les cas d'observation permettent cette dernière hypothèse, ainsi qu'on le voit en se rapportant au tableau I.

La vibration ν_2, inactive dans l'ion libre, n'apparaît pas dans le spectre des cristaux, mais la seconde harmonique se montre dans tous les cas au-dessus de 1 600 cm^{-1}, avec le type A_g que prévoit la théorie.

Au voisinage de la fréquence de la vibration dégénérée ν_3 apparaissent deux raies dans les trois spectres. La plus faible semble de type F_g ; la plus forte, de fréquence plus élevée, n'est certainement pas simple et les variations de son facteur de dépolarisation permettent de la considérer comme la superposition d'une raie de type E_g et d'une raie de type F_g. Ce résultat s'accorde assez bien avec la composition théorique prévue pour l'ensemble $\Sigma_3(E_g, F_g, F_g)$. Cette même prévision est très bien vérifiée pour l'ensemble Σ_4 auquel elle s'applique également : on trouve un triplet (E_g, F_g, F_g), dans les spectres du nitrate de strontium (1 369, 1 403, 1 423) et du nitrate de baryum (1 356, 1 387, 1 412). Le spectre du nitrate de plomb ne nous a donné que deux raies faibles et floues.

§ **11. Chlorate et bromate de sodium** ClO_3Na et BrO_3Na. — Les prévisions théoriques sont les mêmes pour ces deux sels. Groupe T^4 — P 2 3. Z = 4. Symétrie propre : Cl ou Br = C_3, O = C_1, Na = C_3. Vingt-quatre oscillations fondamentales doivent donner des raies de Raman :

	C_1	C_3	Int.	Libr.	C. d. g.
A	3	1	2	1	2
E.	3	1	2	1	2
F. . . .	9	3	6	3	5 = 6 — T

En solution les ions ClO_3^- et BrO_3^- ont la symétrie C_{3v}. Quatre de leurs oscillations fondamentales sont actives en effet Raman [16] :

	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4
ClO_3Na . . .	930	610	479	982
BrO_3Na . . .	806	421	356	—

Les fréquences ν_1 et ν_2 sont $s(C_3)$; ν_3 et ν_4 sont $d(C_3)$. Le passage de la symétrie C_{3v} à la symétrie C_3 que possède l'ion complexe dans le cristal ne modifie pas le classement des oscillations précédentes, qui doivent donner, par couplage entre les quatre ions de la maille, deux ensembles Σ_1 et Σ_2 (1A et 1F) et deux ensembles Σ_3 et Σ_4 (1E et 2F). Il y a donc dix oscillations internes actives, comme dans le cas des nitrates alcalino-terreux.

Le dénombrement des librations des ions ClO_3^- ou BrO_3^- se traite exactement comme celui des ions NO_3^- fait au § 10 et conduit au même résultat.

Par contre, les oscillations actives des centres de gravité donnent lieu à un dénombrement différent, parce que les ions Na^+ ne sont plus immobiles, comme les ions Me^{++} dans les nitrates. Les deux raies A proviennent des déplacements effectués par chaque couple d'ions Na^+ et ClO_3^- (ou BrO_3^-) suivant l'axe ternaire qui les porte, par exemple en phase ou en opposition. De même les déplacements perpendiculaires à cet axe, avec des relations de phase différentes, donnent les deux raies E. Quant aux vibrations de type F, qui n'ont plus de caractères de symétrie bien définis par rapport aux axes ternaires, il est difficile d'en donner une image ; c'est dans ce type que rentre la translation T.

Résultats expérimentaux. — Le pouvoir rotatoire des cristaux de chlorate (5°6 par mm. pour la raie 4 358 Å) et de bromate (environ 4° par mm.) introduit dans la mesure du facteur de dépolarisation des raies de Raman une cause d'erreur. Si α est la rotation subie par les composantes I et i de la vibration diffusée, le facteur de dépolarisation mesuré ρ_m est relié au facteur de dépolarisation vrai ρ_v par la relation :

$$\rho_m = \frac{\rho_v \cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha}{\cos^2 \alpha + \rho_v \sin^2 \alpha}$$

Nous avons réduit cette erreur en limitant, au moyen d'une fente placée sur le faisceau primaire, le volume éclairé du cristal à une tranche de 1 à 2 mm. d'épaisseur suivant l'axe du faisceau diffusé, cette tranche n'étant distante que de 1 mm. environ de la face par où sort ce faisceau. Dans ces conditions, on calcule que ρ_m, égal à ρ_v pour $\rho_v = 1$, ne s'en écarte guère de plus de 5 o/o lorsque ρ_v atteint les valeurs 2 ou 0,5.

MM. Rousset, Laval et Lochet [15] ont obtenu des spectres de Raman très complets du chlorate de sodium ; mais ayant étudié un cube naturel sans le tailler (cas 1 du tableau I) ils ne pouvaient distinguer, d'après la polarisation des raies, que deux catégories d'oscillations fondamentales, l'une englobant les types A et E symétriques par rapport aux axes binaires et qu'ils désignent par (S), l'autre s'identifiant avec le type F, qu'ils désignent par (D). L'étude d'autres cas d'observation permet un classement complet des raies. Toutefois, l'évaluation numérique de ρ n'a pu être faite que pour un petit nombre de raies, les autres étant trop faibles ou formant des doublets trop serrés.

Chlorate de sodium.

	$\Delta\nu$ . .	66,5	92,5	122,5	130	179	480	487	617	625	936	963	968	984	1 026
ρ	Cas 1. .	<1	~ 1	>1	$\ll 1$	<1	0	>1	0	>1	0,3	<1	1,6	2,8	0,95
	2*a*. . .	—	—	>1	$\ll 1$	<1	$\ll 1$	>1	0	>1	0,4	<1	1,6	2,3	0,7
	2*b* . . .	>1	<1	<1	—	>1	>1	<1	0	<1	0,15	>1	0,5	0,4	1,1
	2*c*, E_y (1).	—	—	0	∞	>1	∞	0	—	—	$0<\rho<1$	>1	0	0	<1
	3*a*. . .	>1	—	<1	>1	>1	>1	<1	0	<1	0,15	>1	0,6	0,6	0,3
$I+i$, cas 3*a*.		*f*	*tf*	F	F	*m*	4,0		1,2		10	*tf*	1,0	1,2	1,4
Type . . .		E	F ?	F	E	E	E	F	A	F	A	E	F	F	—

Bromate de sodium.

$\Delta\nu$	63	78.5	101	115	131	148	178	357	376	445	456,5	795	822	845
Cas 2*a*. . . .	0	1,8	>1	2,6	1,6	0	$\ll 1$	0	2,2	2,1	1	0,4	—	0,8
2*b*	2,7	0,7	0,5	0,5	0,5	0	~ 1	3,0	0,5	0,3	2,2	0,1	—	1,9
3*a*	>1	0,4	<1	0,5	0,6	0	~ 1	1,9	0,4	<1	$\ll 1$	0.2	—	0,2
$I+i$, cas 3*a*. .	0,4	1,8	0,3	0,6	2,0	0,8	0,6	2,5	2,0	0,6	0,4	10	*tf*	2,5
Type	E	F	F	F	F	A	A+E	E	F	F	—	A	?	—

L'examen des résultats expérimentaux montre que les spectres des deux cristaux sont loin de contenir toutes les raies de basse fréquence provenant des quatorze oscillations externes prévues par la théorie. Cette circonstance rend difficile le classement des raies, d'autant plus que les deux spectres ne montrent pas d'homologie évidente. Toutefois, l'attribution que fait Rousset [15] du doublet 122-130 à des librations de ClO_3^- paraît satisfaisante ; nous pouvons même être

(1) Vibration incidente polarisée horizontale.

assurés qu'il s'agit de librations autour d'axes perpendiculaires à C_3, car l'une des raies du doublet est de type E et non A, mais il faut admettre que les deux composantes de type F sont confondues. Les librations correspondantes de BrO_3^- doivent avoir une fréquence plus basse, parce que le moment d'inertie de l'ion est plus grand. Peut-être faut-il les chercher dans le doublet 63-78 cm^{-1} ?

L'analogie entre les spectres des deux cristaux est plus nette pour les raies de haute fréquence provenant des oscillations internes. Dans les deux spectres, la vibration ν_1 donne naissance à une forte raie (936 ou 795) dont le facteur de dépolarisation varie de la même façon selon les cas d'observation. Cette variation est très analogue à celle que l'on rencontre dans la raie ν_1 des nitrates alcalino-terreux ; elle peut donner lieu aux mêmes tentatives d'interprétation.

La vibration ν_2 donne bien, comme le veut la théorie, une raie de type A et une raie de type E (617-625) dans le spectre du chlorate, mais la raie A manque pour le bromate.

De la vibration ν_3 provient dans les deux spectres un doublet E + F (480-487 et 357-376), la seconde raie F n'apparaissant pas.

La vibration ν_4 n'a pas été observée dans le spectre de Raman du bromate en solution ; par contre, on la décèle dans le spectre d'absorption infrarouge des cristaux, à 820 cm^{-1} ($\lambda = 12,2\ \mu$ d'après Schæfer et Matossi). Nos spectres montrent une raie à 822 cm^{-1}, mais si faible que son type n'a pu être déterminé ; quant à la raie 845 cm^{-1}, elle soulève un problème que nous aborderons bientôt. La vibration ν_4 du chlorate a pour fréquence 982 cm^{-1} ; dans cette région nous trouvons un triplet E + F + F (963, 968, 984) qu'il est tentant d'interpréter, comme dans le cas des nitrates alcalino-terreux, par l'effet du couplage ; mais cette interprétation laisse inexpliquée l'origine de la forte raie 1 026.

Cette dernière raie et la raie 845 du bromate se comportent de façon si analogue, quant à leur situation dans le spectre et aux variations de leur polarisation, que nous les considérons comme homologues. Leur origine pose un premier problème, si l'on admet, comme nous l'avons fait pour le chlorate, que les raies dérivées de la fréquence ν_4 sont déjà attribuées. L'interprétation de Rousset, qui rattache la raie 1 026 à un « mouvement d'ensemble des ions ClO_3^- et Na^+ » [15], paraît difficile à admettre pour une fréquence si élevée. Aucune raie des spectres du chlorate ni du bromate de sodium n'a d'harmonique dont la fréquence soit voisine de celle de l'une ou l'autre des raies en question. D'autre part, leur intensité relativement forte ne permet guère de les attribuer à des vibrations de combinaison ; d'ailleurs, si l'on trouve dans le cas du chlorate deux combinaisons (936 + 92,5 et 963 + 66,5) qui ont des fréquences voisines de 1 026, on ne peut former aucune combinaison analogue pour le bromate en partant des raies 795 ou 822. Quant à l'hypothèse d'une

résonance de Fermi, elle exige une coïncidence fortuite entre deux niveaux de vibration, qui aurait peu de chances de se produire à la fois dans les deux cristaux.

Toutes ces interprétations se heurtent d'ailleurs à une même difficulté : qu'une raie soit due à une harmonique, à une combinaison ou à une résonance de Fermi, elle doit provenir d'un type d'oscillation que les considérations de symétrie permettent de prévoir. Or les raies 1 026 et 845, de même que la raie 456 du bromate, se comportent de façon anormale en ceci que, ni en les attribuant à un type d'oscillation déterminé, ni en les regardant comme la superposition de plusieurs raies de types divers, on ne parvient à rendre compte des variations de leur facteur de dépolarisation. Remarquant que le chlorate et le bromate de sodium cristallisés possèdent le pouvoir rotatoire, nous avons cherché s'il ne serait pas possible d'expliquer les anomalies de polarisation observées en attribuant à ces cristaux un tenseur de polarisabilité asymétrique, contrairement aux hypothèses faites ordinairement dans la théorie de l'effet Raman, et qui ne s'appliquent en toute rigueur qu'aux corps optiquement inactifs. Cela nous a conduit à chercher, en suivant la méthode que nous avons déjà employée [6] les règles de sélection et de polarisation pour les vibrations des cristaux du groupe T représentées par un tenseur de polarisabilité asymétrique. Un premier résultat est le suivant : il n'est pas possible de satisfaire aux conditions de symétrie des vibrations qui se produisent dans un milieu cubique si le tenseur a la forme asymétrique la plus générale, mais seulement s'il est, soit symétrique comme nous l'avons supposé jusqu'à présent, soit antisymétrique comme celui-ci :

$$[T] = \begin{vmatrix} 0 & \varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xz} \\ -\varepsilon_{xy} & 0 & \varepsilon_{yz} \\ -\varepsilon_{xz} & -\varepsilon_{yz} & 0 \end{vmatrix}.$$

De plus, les résultats de l'étude des tenseurs de polarisabilité antisymétriques sont les suivants : Dans tous les cas d'observation contenus dans le tableau I, les oscillations des types A et E sont interdites ; les oscillations du type F sont permises, avec un facteur de dépolarisation constamment égal à 2. Il résulte immédiatement de la comparaison de ce dernier résultat avec les données de l'expérience que l'on ne peut attribuer un tenseur de polarisabilité antisymétrique aux oscillations qui produisent les raies en question.

Ainsi l'origine et le comportement des raies 1 026 (chlorate de sodium) 845 et 456,5 (bromate de sodium) pose un problème que nous n'avons pas su résoudre. Il nous semblerait toutefois excessif de mettre entièrement en cause à ce propos la théorie que nous avons développée pour les cristaux cubiques, eu égard au nombre de cas où elle se vérifie, aux prévisions nouvelles qu'elle a permises et au

fait qu'elle n'est en somme qu'un développement particulier de la théorie générale de l'effet Raman dans les milieux anisotropes.

§ 12. Bromates de magnésium et de zinc $(BrO_3)_2[Me(OH_2)_6]$ (Me = Mg, Zn). — Groupe T_h^6 — Pa 3. Z = 4. Symétrie propre : Me = C_{3i}, Br = C_3, O = C_1, H_2O = C_1. En considérant les molécules d'eau comme rigides, le dénombrement des oscillations fondamentales est le suivant :

	C_1	C_3	C_{3i}	Int.	Libr.	C. d. g.
A_g . . .	3	1	0	4	2	1
E_g . . .	3	1	0	4	2	1
F_g . . .	9	3	0	12	6	3

Les oscillations internes se divisent en deux groupes : celles qui concernent l'ion BrO_3^{--} et que l'on traite comme on l'a vu au § 11 ; celles qui se rapportent au cation $[Me(OH_2)_6]^{++}$. Ce dernier ion, de structure octaédrique, n'a plus qu'un seul axe ternaire dans le cristal, de sorte que sur les trois oscillations actives qu'il possède lorsqu'il a la symétrie O_h (cf. § 8), la triple cesse partiellement d'être dégénérée et donne une simple et une double. Le couplage des oscillations entre les quatre ions $[Me(OH_2)_6]$ de la maille laisse prévoir deux ensembles ($1A_g$ et $1F_g$) et deux ensembles ($1E_g$ et $2F_g$).

Les librations sont dues, par moitié, à l'anion et au cation complexes, celles du cation octaédrique ne devant pratiquement pas être actives en effet Raman. Les vibrations des centres de gravité, au contraire, ne proviennent que des mouvements des anions BrO_3^{--}.

Résultats expérimentaux. — En solution dans l'eau, même additionnée d'acide bromique, les deux composés subissent une hydrolyse qui fait que les cristaux ne sont jamais limpides dans un grand volume.

Bromate de zinc.

Δν	60	74,5	130	164	224,5	259	370	402	429	721	799
ρ { Cas 2a	—	> 1	> 1	> 1	< 1 ?	> 1	∾ 1	—	> 1	—	∾ 0 3
ρ { Cas 3a	0,7	0,5	1,0	0,75	1,2	0,5	∾ 1	—	⩽ 1	—	0,08
I + *i*, cas 3*a*. . . .	1.9	1,6	4.4	1,3	0,6	0.7	3,0	*tf*	0,3	*tf*	10
Type	—	F	E+F	E+F	E+F	F	E+F	—	F	—	A

*Bromate de magnésium. Cas 3*a.

Δν.	58,5	74,5	128	165,5	222	261	372	430	797,5
ρ	—	—	∾ 1	< 1	< 1	< 1	∾ 1	< 1	< 0,1

L'analogie entre les spectres des deux cristaux est beaucoup plus étroite que celle qui existe dans la série des nitrates alcalino-terreux par exemple ; elle est voisine de l'identité. L'explication de ce fait est

sans doute la suivante : alors que les cations anhydres ont des rayons différents (Mg : 0,78 Å, Zn : 0,83 Å), les ions complexes hydratés ont à peu près le même rayon. La distance Mg — OH_2 est égale à 2,10 Å [1], la distance Zn — OH_2 à 2,12 Å [19]; les atomes d'oxygène des six molécules d'eau sont presque au contact.

Le spectre de l'ion BrO_3^{--} dans les bromates de magnésium et de zinc se rapproche beaucoup plus de celui des solutions que de celui des cristaux de bromate de sodium ; on n'y trouve pas de raies attribuables à la vibration ν_4 ; les vibrations ν_2 et ν_3 donnent des raies apparemment uniques, mais la polarisation de la raie 370 ne s'explique qu'en admettant une superposition de raies de types différents. C'est d'ailleurs le cas pour la plupart des raies observées : les dédoublements résultant des couplages ne se produisent que très incomplètement.

Le groupe des raies floues 220-226, qui n'a pas d'équivalent dans le spectre du bromate de sodium, doit provenir des vibrations internes de l'ion $[Me(OH_2)_6]^{++}$; il est cependant surprenant de ne pas y trouver la raie symétrique de type A_g.

(Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne).

BIBLIOGRAPHIE

[1] K. R. Andress et C. Carpenter. — *Zeitschrift für Kristallographie*, 1934, **87**, 462.
[2] C. J. Brester. — *Dissertation*, Utrecht, 1924.
[3] J. Cabannes et R. Aynard. — *Journal de Physique*, 1942, **3**, 137.
[4] J. Cabannes et A. Rousset. — *Annales de Physique*, 1933, **19**, 229.
[5] L. Couture. — *Annales de Physique*, 1947, **2**, 5.
[6] L. Couture et J. P. Mathieu. — *Journal de Physique*, 1945, **6**, 314.
[7] L. Couture et J. P. Mathieu. — *Comptes rendus*, 1947, **224**, 902 et 1217.
[8] A. Kastler et A. Rousset. — *Journal de Physique*, 1941, **2**, 49.
[9] H. A. Lorentz. — *Proc. Acad. Amsterdam*, 1921, **30**, 362.
[10] J. P. Mathieu. — *Spectre de vibration et symétrie des molécules et des cristaux*. Paris, Hermann, 1945.
[11] J. P. Mathieu et S. Cornevin. — *Journal de Chimie Physique*, 1939, **36**, 271 et 308.
[12] B. L. Rao. — *Proc. Indian Academy Science*, 1941, **14**, 48.
[13] F. Rasetti. — *Nature*, 1931, **127**, 626.
[14] A. Rousset. — *La diffusion de la lumière par les molécules rigides*. Paris, Gauthier-Villars, 1947.
[15] A. Rousset, J. Laval et R. Lochet. — *Comptes rendus*, 1943, **216**, 886.
[16] S. T Shen, Y. T. Yao et Ta-You Wu. — *Physical Review*, 1937, **51**, 235.
[17] F. Wallerant. — *Comptes rendus*, 1901, **133**, 630.
[18] D Yost, C. Steffens et S. Gross. — *Journal of Chemical Physics*, 1934, **2**, 311.
[19] S. H. Yu et C. A. Beevers. — *Zeitschrift für Kristallographie*, 1936, **95**, 431.

SUR UNE THÉORIE GÉNÉRALE DES CORPUSCULES ET DES SYSTÈMES DE CORPUSCULES ET SES APPLICATIONS

Par M. Robert MURARD

Extrait de la thèse soutenue
à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris le 30 mai 1945
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences physiques.

SOMMAIRE. — Nous étudions dans une première partie la théorie du corpuscule libre. Après avoir rappelé les principes fondamentaux de la théorie des corpuscules qu'a posés M. J.-L. Destouches, nous montrons comment ces principes permettent de résoudre le problème du corpuscule libre, c'est-à-dire de déterminer son équation d'ondes et ses propriétés caractéristiques, en particulier celles qui sont relatives à son spin.

Dans une deuxième partie nous abordons la théorie des systèmes de corpuscules suivant la voie qu'a indiquée M. Destouches. Nous montrons comment l'on peut édifier cette théorie et déterminer l'opérateur d'interaction d'un système de corpuscules. Nous en déduisons certains résultats relatifs à la théorie des systèmes fondus et à celle du corpuscule placé dans un champ extérieur.

PREMIÈRE PARTIE

THÉORIE DU CORPUSCULE LIBRE

1. Fondements de la théorie des corpuscules [1]. — Les développements de la physique moderne conduisent à penser qu'il n'est pas possible, comme on le fait en physique classique, de considérer des

[1] Voir J.-L. Destouches. *Principes fondamentaux de Physique théorique.* Hermann, Paris (1942).

systèmes physiques en eux-mêmes, indépendamment de l'observateur et des appareils d'observation qu'il emploie. Nous plaçons donc à la base de la théorie, au lieu du simple concept de *système physique*, le concept suivant :

Concept 1. — *Système physique* S *observé par un ensemble* $\mathcal{O}$ *d'observateurs.*

Nous introduisons ensuite le concept de *morcellement*, ou, ce qui revient au même, celui de *partie d'un système physique* :

Concept 2. — *Partie d'un système physique relativement à des procédés de morcellement* $\mathfrak{M}$.

Une partie d'un système physique sera dite *partie élémentaire relativement aux procédés de morcellement envisagés* si ces procédés de morcellement ne permettent pas d'y distinguer de nouvelles parties. Les deux principes que nous allons énoncer relativement aux parties élémentaires d'un système physique constituent la base de toute théorie atomiste :

Postulat 1 *(Premier principe de l'atomisme). — Quels que soient les procédés de morcellement envisagés, tout système physique est composé d un nombre fini de parties élémentaires.*

Postulat 2 *(Second principe de l'atomisme). — Quels que soient les procédés de morcellement envisagés, toute partie élémentaire d'un système physique est elle-même un système physique observable.*

Il résulte de ces deux principes que l'étude d'un système physique se ramène à celle de ses parties élémentaires, que nous appelons *corpuscules relativement aux procédés de morcellement envisagés.* Nous ne donnons donc pas *a priori* une définition absolue des corpuscules, l'expérience seule ne permettant pas d'atteindre à un atomisme absolu ; nous verrons plus tard comment la théorie permet de montrer que certains systèmes physiques sont insécables pour tout procédé de morcellement et peuvent par suite être qualifiés de corpuscules en un sens absolu.

L'expérience a depuis longtemps suggéré aux chimistes l'hypothèse connue sous le nom de *principe de Dalton*, d'après laquelle il existe un nombre fini d'espèces de corpuscules, deux corpuscules de même espèce étant identiques : c'est le troisième principe de l'atomisme.

Les considérations de la physique moderne amènent toutefois à penser que ce principe est insuffisant et que des corpuscules de même espèce sont non seulement identiques mais *indiscernables*, ceci signifiant qu'on ne peut établir entre eux aucune relation d'ordre ayant une signification physique.

Il y a avantage à poser dès l'abord le principe d'indiscernabilité des corpuscules de même espèce, et nous énoncerons :

Postulat 3 *(Principe de Dalton renforcé ou principe d'indiscernabilité). — Les corpuscules définis relativement à des procédés de morcellement donnés sont d'un nombre fini d'espèces; deux corpuscules de même espèce sont indiscernables.*

Nous verrons bientôt l'importance de ce principe.

Il importe maintenant de préciser comment les corpuscules sont accessibles à la mesure. Nous introduisons au préalable le concept même de *mesure* :

Concept 3. — *Mesure effectuée sur un système physique au moyen d'un appareil de mesure.*

Une *grandeur physique* est alors définie par un type de mesure.

La grandeur physique la plus immédiate que l'on puisse définir pour un corpuscule est sa position ; on base la théorie de la mesure des positions sur la *théorie des signaux,* que nous ne pouvons ici qu'esquisser.

Chaque observateur de l'ensemble $\mathcal{O}$ est supposé posséder un *dispositif chronométrique* (ou horloge) et avoir la faculté d'émettre et de recevoir des *signaux* ; nous supposons schématiquement que chaque observateur peut émettre des signaux instantanés, c'est-à-dire qu'il peut attacher à leur émission une date bien déterminée indiquée par son dispositif chronométrique ; nous supposons aussi qu'un signal instantané étant émis par un observateur, tout autre observateur peut le recevoir de façon instantanée, c'est-à-dire attacher à sa réception un instant bien déterminé de son horloge.

A l'aide d'échanges de signaux, il est possible d'établir une correspondance entre deux observateurs; deux observateurs seront dits *équivalents* au sens de Milne [1] si chacun d'eux décrit les événements survenant à l'autre de la même manière ; cette définition étant précisée, on montre que deux observateurs peuvent toujours être rendus équivalents par regraduation de l'horloge de l'un d'eux.

L'expérience montre que les corpuscules jouissent en général de la propriété de diffracter la lumière ; nous appelons *système simplement réfléchissant* tout système tel qu'un signal instantané émis par un observateur et réfléchi par le système puisse être reçu par l'observateur de façon instantanée ; nous énonçons alors :

Postulat 4. — *Les corpuscules sont des systèmes physiques neutres ou simplement réfléchissants pour les signaux lumineux.*

Tout observateur peut par suite procéder à une mesure sur un corpuscule simplement réfléchissant en émettant un signal lumineux

(1) Milne et Whitrow. On the meaning of the uniform time and the equivalence of the extragalactic nebulæ. *Zeits. für Astrophysik*, B 15 (1938), 263.

à un instant t_1 et en déterminant l'instant de réception t_2 de ce signal après réflexion par le corpuscule.

Etant définies deux fonctions :

$$R = f_R(t_1, t_2) \qquad T = f_T(t_1, t_2)$$

on dira qu'à l'instant T de l'horloge de l'observateur le corpuscule se trouve à la distance R de celui-ci.

Les *vitesses d'émission et de réception* v_e et v_r du signal sont définies par :

$$v_e = \frac{R}{T - t_1} \qquad v_r = \frac{R}{t_2 - T}$$

Les fonctions f_R et f_T étant arbitraires, on peut introduire sans inconvénient la convention suivante :

Convention de la relativité restreinte : Les vitesses d'émission et de réception d'un signal lumineux par un observateur sont égales à une constante universelle c.

Cette convention détermine les fonctions f_R et f_T ; on aura pour tout observateur :

$$(1) \qquad R = \frac{c}{2}(t_2 - t_1) \qquad T = \frac{1}{2}(t_1 + t_2)$$

Nous admettons maintenant le postulat suivant :

Postulat 5. — *Toute mesure de distance effectuée par un observateur sur un corpuscule peut être accompagnée d'une mesure d'orientation. Le résultat d'une mesure d'orientation peut être représenté par un point d'une surface sphérique de rayon unité de l'espace euclidien à trois dimensions.*

Tout observateur peut alors représenter un corpuscule par un point M d'un espace euclidien à trois dimensions, ce point étant défini à un instant T de l'horloge de l'observateur par le résultat de la mesure à cet instant de la distance et de l'orientation du corpuscule par rapport à l'observateur. Cet espace euclidien est l'*espace représentatif* construit par l'observateur.

Ce qui précède ne s'applique qu'aux corpuscules simplement réfléchissants ; ce n'est que par une convention que l'on peut représenter par un point un corpuscule neutre par rapport aux signaux.

Un observateur ayant la faculté d'émettre un signal instantané à l'instant où il reçoit un signal instantané émis par un autre observateur, il se comporte vis-à-vis de ce dernier comme un système simplement réfléchissant et peut par suite être aussi représenté par un point dans son espace représentatif. On démontre que l'équivalence de deux observateurs est compatible avec la convention de constance de la vitesse de la lumière, et que la vitesse radiale d'un corpuscule ou

d'un observateur par rapport à un autre observateur est au plus égale à c en valeur absolue.

Supposons maintenant qu'un observateur Ob_A de l'ensemble $\mathcal{O}$ connaisse à tout instant la position (distance et orientation) d'un autre observateur Ob_B ; supposons que l'observateur Ob_B effectue sur un corpuscule une mesure de position et trouve pour ce corpuscule à l'instant t_B de son horloge la position M_B. Nous admettons alors que si l'observateur Ob_A a effectué à un instant convenablement choisi une mesure de position sur ce corpuscule, cette mesure donne à un certain instant t_A un certain résultat M_A, la position M_A et l'instant t_A étant fonctions de M_B et de t_B :

$$(2) \qquad \begin{cases} M_A = \mathfrak{T}_{AB}^{(M)}(M_B, t_B) \\ t_A = \mathfrak{T}_{AB}^{(t)}(M_B, t_B) \end{cases}$$

Nous énonçons en abrégé :

POSTULAT 6. — *Il existe des formules de changement de coordonnées.*

Notons pour terminer que la seule grandeur physique que nous ayons effectivement définie pour un corpuscule est la grandeur position. Nous serons toutefois conduits à considérer des grandeurs physiques dans un sens élargi sans qu'il soit possible de les définir par une mesure ; de telles grandeurs n'auront qu'un caractère abstrait.

2. Théorie des prévisions (1). — Le but essentiel d'une théorie physique est de permettre des *prévisions* ; on dira que l'observateur Ob, observant un système physique S, peut faire une *prévision certaine* pour une grandeur B à l'instant t à partir de la mesure d'une grandeur A à l'instant t_0 s'il peut calculer, à partir du résultat de la mesure de A à l'instant t_0, le résultat de la mesure de B à l'instant t, aucune autre mesure n'étant effectuée entre les instants t_0 et t par l'observateur Ob ni à un instant quelconque par un autre observateur de l'ensemble $\mathcal{O}$.

Il y a *déterminisme de la grandeur B* si pour tout instant t et tout instant t_0 donnés on peut trouver une grandeur A telle que l'observateur puisse faire une prévision certaine pour B à l'instant t à partir de la mesure de A à l'instant t_0.

On démontre que le principe d'indiscernabilité entraîne la conséquence fondamentale énoncée par le théorème suivant :

THÉORÈME I. — *Si un système physique contient des corpuscules indiscernables et si l'on exclut le cas où ces corpuscules sont à*

(1) Voir J.-L. DESTOUCHES, *loc. cit.*

chaque instant réunis en un même point, il y a indéterminisme de leurs positions et par suite inexistence d'une mécanique ponctuelle.

Il résulte de ce qui précède que si une théorie des prévisions se borne à considérer des prévisions certaines, elle n'aura à peu près aucune utilité pratique puisque pour la seule grandeur physique que nous ayons introduite, la position, il est en général impossible de faire de telles prévisions. On étend par contre considérablement le champ de la théorie si l'on admet qu'elle peut servir à déterminer des *probabilités* ; on dira qu'un observateur O*b*, observant un système physique S, peut faire une *prévision stochastique* pour la grandeur B à l'intant t à partir du résultat de la mesure de A à l'instant t_0 s'il peut évaluer, à partir du résultat de la mesure de A à l'instant t_0, les probabilités des divers résultats possibles de la mesure de B à l'instant t.

Afin de traiter à la fois le cas où la famille $\mathcal{A}_B$ des résultats possibles de la mesure de B est continue et celui où elle est discontinue, nous considérons une *décomposition* $\mathcal{D}_B$ de $\mathcal{A}_B$, c'est-à-dire un ensemble fini ou infini dénombrable de familles $\mathcal{E}_{B,i}$ de résultats possibles, ces familles étant deux à deux disjointes et leur réunion étant $\mathcal{A}_B$. Nous considérons alors des éléments $\mathcal{E}_B$ qui soient des réunions d'éléments $\mathcal{E}_{B,i}$, et nous cherchons à évaluer la probabilité

$$\mathfrak{P}(\mathcal{E}_B) = \mathfrak{P}(B, \mathcal{E}_B, t ; A, r_A, t_0 ; S)$$

pour que le résultat de la mesure de la grandeur B à l'instant t appartienne à la famille $\mathcal{E}_B$ de résultats possibles, sachant que la mesure de la grandeur A à l'instant t_0 a donné le résultat r_A.

Les seules grandeurs A permettant des prévisions stochastiques sont les grandeurs *complètes*, c'est-à-dire les grandeurs A telles que toute autre grandeur dont A dérive est équivalente à A ; la mesure initiale d'une grandeur incomplète ne détermine pas une fonction $\mathfrak{P}$, mais seulement un ensemble de fonctions $\mathfrak{P}$ acceptables. D'autre part la grandeur B pour laquelle on cherche à calculer des prévisions est complète ou incomplète, mais on peut évidemment se borner à montrer comment on peut calculer ces prévisions pour une grandeur complète. Nous pouvons donc supposer que les grandeurs A et B sont toutes deux complètes.

On démontre que l'introduction d'un certain ensemble $(\mathcal{X})$ d'éléments abstraits X, que l'on dénomme *éléments de prévision*, permet de scinder le problème de la détermination de la fonction $\mathfrak{P}$ en trois parties distinctes :

a) Au résultat de la mesure initiale (mesure de la grandeur complète A à l'instant t_0, ayant donné un résultat appartenant à l'élément $\mathcal{E}_A$ de la décomposition $\mathcal{D}_A$) on fait correspondre, d'une manière que nous précisons plus loin, un élément X_0 de l'ensemble $(\mathcal{X})$, que nous appelons *élément de prévision initial.*

b) A l'élément X_0 et à la paire d'instants t_0 et t nous associons un élément de prévision X qui nous permettra de calculer des prévisions pour l'instant t ; nous écrivons :

$$X = \mathfrak{U}(t, t_0)X_0$$

$\mathfrak{U}(t, t_0)$ est l'*opérateur d'évolution.*

c) La connaissance de l'élément de prévision X permet de calculer des prévisions pour une grandeur complète B quelconque à l'instant t, c'est-à-dire de déterminer la fonction $\mathfrak{p}(\mathcal{E}_B)$; on peut écrire :

$$\mathfrak{p}(\mathcal{E}_B) = F(B, \mathcal{E}_B ; X)$$

la fonction F restant à préciser.

Soit $X_{B,i}$ un élément de prévision associé à une prévision certaine pour l'élément $\mathcal{E}_{B,i}$ de la décomposition $\mathcal{D}_B$ de la grandeur B ; on démontre que tout X peut être considéré comme une combinaison linéaire des $X_{B,i}$:

$$X = \sum_i c_i X_{B,i} \tag{3}$$

et que l'on a, $\mathcal{E}_B$ étant une réunion d'éléments $\mathcal{E}_{B,i}$ et f étant une certaine fonction de variable complexe :

$$F(B, \mathcal{E}_B ; X) = \sum_i f(c_i)\Delta(\mathcal{E}_B, \mathcal{E}_{B,i})$$

avec :

$$\Delta(\mathcal{E}_B, \mathcal{E}_{B,i}) = 1 \text{ si } \mathcal{E}_{B,i} \text{ est inclus dans } \mathcal{E}_B$$
$$= 0 \text{ dans le cas contraire.}$$

La fonction f demeure effectée d'un large arbitraire ; on démontre qu'on est libre de la supposer continue et de forme universelle, et qu'elle est alors nécessairement de la forme :

$$f(x) = | x |^k$$

k étant une constante positive.

Mme Destouches-Février ([1]) a démontré récemment le théorème suivant :

Théorème 2 *(Principe de décomposition spectrale). — Dans une théorie subjectiviste la constante* k *a la valeur 2.*

Cette valeur 2 de k est caractéristique des mécaniques ondulatoires.

([1]) P. Destouches-Février. *C. R. Ac. Sc.*, **222** (1946), 866.

On devra alors avoir en vertu du principe des probabilités totales, $\overline{c_i}$ désignant la quantité imaginaire conjuguée de c_i :

$$\sum_i |c_i|^2 = \sum_i \overline{c_i} c_i = 1 \tag{4}$$

On démontre que, si la mesure initiale a consisté à mesurer la grandeur A et a donné un résultat appartenant à l'élément $\mathcal{E}_{A,i}$ de la décomposition $\mathcal{D}_A$ de cette grandeur, l'élément initial associé à cette mesure peut être identifié à l'un des éléments de prévision correspondant à une prévision certaine pour la grandeur A et l'élément $\mathcal{E}_{A,i}$ de la décomposition $\mathcal{D}_A$, c'est-à-dire à l'un des éléments X_0 tels que :

$$F(A, \mathcal{E}_{A,i} ; X_0) = 1$$

Si $X_{A,i}$ est un élément de prévision particulier associé à une prévision certaine pour l'élément $\mathcal{E}_{A,i}$, tout élément X_0 satisfaisant à la condition qui précède est de la forme :

$$X_0 = c_i X_{A,i}$$

et d'après (4) :

$$|c_i|^2 = 1$$

d'où :

$$X_0 = e^{i\alpha} X_{A,i}$$

Les éléments X_0 ne sont donc déterminés qu'à un facteur $e^{i\alpha}$ près ; les éléments de prévision X qui en dérivent à l'instant t diffèrent eux-mêmes par ce facteur arbitraire $e^{i\alpha}$; tous ces éléments de prévision donnent des prévisions identiques pour n'importe quelle grandeur et sont dits constituer une *famille d'éléments de prévision équivalents.*

L'ensemble $(\mathcal{X})$ des éléments de prévision étant prolongé de façon à constituer un ensemble linéaire $(\mathcal{Y})$, on montre qu'à toute grandeur B admettant un spectre discontinu de valeurs possibles, on peut associer un opérateur linéaire **B** dont les valeurs propres β_i sont les valeurs possibles de B, les fonctions propres associées à une valeur propre donnée β_i étant toutes les combinaisons linéaires d'un certain nombre d'éléments de prévision $X^{\alpha}_{B,i}$ permettant une prévision certaine pour la grandeur B et la valeur β_i ; si la grandeur B est complète et si l'on considère une décomposition $\mathcal{D}_B$ telle que chaque élément de celle-ci ne contienne qu'une seule valeur β_i, les éléments $X^{\alpha}_{B,i}$ se réduisent à un seul élément $X_{B,i}$; on sait alors qu'un élément de prévision quelconque X est de la forme :

$$X = \sum_i c_i X_{B,i}$$

et que l'on a :

$$\mathfrak{p}(\beta_i) = | c_i |^2$$

Dans le cas où la grandeur B admet un spectre continu de valeurs possibles on démontre qu'en considérant une décomposition infiniment fine de B en éléments $d\mathcal{E}_B$ on peut définir un opérateur limite **B** admettant un spectre continu de valeurs propres ; si la grandeur B est complète et si $X(d\mathcal{E}_B)$ est l'élément de prévision permettant une prévision certaine pour l'élément $d\mathcal{E}_B$, tout X peut être mis sous la forme d'une intégrale abstraite :

$$X = \int c(d\mathcal{E}_B) X(d\mathcal{E}_B)$$

et l'on a :

$$\mathfrak{p}(d\mathcal{E}_B) = | c(d\mathcal{E}_B) |^2$$

On peut d'après ce qui précède associer à toute grandeur physique un opérateur linéaire dont les valeurs propres sont toutes réelles et sont définies à une constante multiplicative près laissant arbitraire le choix des unités, et dont les fonctions propres forment un système complet ; réciproquement, nous dirons que tout opérateur satisfaisant aux conditions précédentes définit une *grandeur physique au sens élargi.*

Nous avons précisé complètement la correspondance entre les éléments de prévision X et les prévisions pour une grandeur complète B ; mais nous devons noter que nous n'avons défini effectivement pour un corpuscule qu'une seule grandeur physique, à savoir la position. Or l'expérience montre que la position n'est pas une grandeur complète et que sa mesure ne permet pas d'autres prévisions que celles qui découlent de l'existence d'une limite supérieure c pour la vitesse radiale. Le principe des conditions initiales que l'on admet en mécanique rationnelle est le principe de Galilée, d'après lequel il est nécessaire de connaître à l'instant initial à la fois la position et la vitesse d'un point matériel. On ne peut transposer ce principe tel quel en mécanique ondulatoire, du fait de l'inexistence d'une mécanique ponctuelle ; mais nous sommes néanmoins conduits à admettre la possibilité théorique de mesurer à l'instant initial une certaine grandeur Γ simultanément mesurable avec la position, la grandeur composée de ces deux grandeurs étant complète ; on admet que cette grandeur Γ, qui sera en fait une grandeur physique au sens élargi, a un spectre discontinu et fini de valeurs possibles γ_i. Nous énoncerons :

Postulat 7 *(Principe des conditions initiales en mécanique ondulatoire du corpuscule libre). — Il est possible de faire pour*

tout instant des prévisions concernant l'état d'un corpuscule libre si l'on a mesuré simultanément à l'instant initial la position et une certaine grandeur Γ *simultanément mesurable avec la position.*

La grandeur Γ *a un spectre discontinu et fini de valeurs possibles.*

La grandeur composée de la position et de Γ admet un spectre continu de valeurs possibles et nous sommes conduits à envisager pour cette grandeur une décomposition infiniment fine dont tout élément est un couple (dA, γ_i) d'un élément de volume dA de l'espace représentatif de l'observateur et d'une valeur possible γ_i de Γ. Si $X_i(dA)$ est l'élément de prévision associé, tout X sera de la forme :

$$X = \sum_i \int c_i(dA) X_i(dA)$$

et l'on aura :

$$\mathfrak{p}(dA, \gamma_i) = | c_i(dA) |^2$$

Si la loi de probabilité relative à la position lorsqu'on sait que Γ a la valeur γ_i est absolument continue, on peut définir des densités de probabilité et l'on a :

$$| c_i(dA) |^2 = \pi_i(A) dA \tag{5}$$

$\pi_i(A)$ étant une fonction sommable. Cette condition n'est évidemment pas réalisée à l'instant initial si, comme le suppose le postulat 7, on a mesuré à cet instant de façon précise la position du corpuscule ; on peut toutefois considérer ce cas comme un cas limite du cas général et admettre :

Postulat 8. — *Pour tout élément de prévision, la loi de probabilité relative à la position lorsqu'on sait que* Γ *a une valeur donnée est absolument continue.*

Il résulte alors de l'équation (5) que les c_i sont de la forme :

$$c_i(dA) = \psi_i(A) \sqrt{dA} \tag{6}$$

d'où :

$$X = \sum_i \int \psi_i(A) \sqrt{dA}\, X_i(dA) \tag{7}$$

La connaissance de l'élément de prévision X est donc équivalente à celle de l'ensemble des fonctions de point $\psi_i(M)$, ou encore à celle d'une fonction de point vectorielle $\vec{\psi}(M)$ ayant n composantes $\psi_i(M)$: si les vecteurs $\vec{e_i}$ sont les vecteurs de base de l'espace vectoriel $\mathcal{E}_n$ du vecteur $\vec{\psi}$, on a :

$$\vec{\psi}(M) = \sum_i \psi_i(M) \vec{e_i} \tag{8}$$

Nous pouvons d'ailleurs librement identifier l'élément de prévision X avec la fonction $\vec{\psi}(M)$ associée. On voit alors facilement que l'on a :

$$X_i(dA) = \delta(M, A)\sqrt{dA}\,\vec{e_i} \tag{9}$$

$\delta(M, A)$ étant la fonction singulière de Dirac :

$$\delta(M, A) = \lim_{N \to \infty} \frac{\sin 2\pi N(x-a) \sin 2\pi N(y-b) \sin 2\pi N(z-c)}{\pi^3 (x-a)(y-b)(z-c)}$$

On a, d'après les propriétés de cette fonction :

$$\psi_i(M) = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i(A)\delta(M, A)dA$$

ce qui, compte tenu de (8) et (9), donne bien le développement de $X = \vec{\psi}(M)$ sous la forme (7). Nous énoncerons :

Théorème 3. — *Les éléments de prévision peuvent être identifiés à des fonctions de point à* n *composantes.*

Cette identification étant faite, les éléments de prévision sont les *fonctions d'ondes* des mécaniques ondulatoires.

On a alors, compte tenu de (6) :

$$\mathfrak{P}(dA, \gamma_i) = \overline{\psi_i}(A)\psi_i(A)dA$$

et la condition (4) s'écrit :

$$\sum_i \int_\Omega \overline{\psi_i}(M)\psi_i(M)dM = 1 \tag{10}$$

l'intégrale étant étendue à tout l'espace Ω.

Définissons dans l'espace $\mathcal{E}_n$ une forme hermitique définie positive :

$$\Phi = \sum_i \overline{x_i} x_i$$

On peut alors définir le produit scalaire de deux vecteurs $\vec{u}$ et $\vec{v}$, de composantes respectives u_i et v_i, par :

$$[\vec{u}, \vec{v}] = \sum_i \overline{u_i} v_i$$

soit, en associant à un vecteur u la matrice $\mathbf{u}$ à n lignes et une colonne dont les éléments sont les u_i et en désignant respectivement par $\overline{\mathbf{\Omega}}$ et $\mathbf{\Omega}^*$ les matrices conjuguée et transposée d'une matrice $\mathbf{\Omega}$ donnée :

$$[\vec{u}, \vec{v}] = \overline{\mathbf{u}}^* \mathbf{v}$$

Notons que l'on a en particulier :

$$[\vec{e_i}, \vec{e_i}] = 1$$
$$[\vec{e_i}, \vec{e_j}] = 0 \text{ pour } j \neq i$$

de sorte que les $\vec{e_i}$ constituent un système de vecteurs unitaires deux à deux rectangulaires.

On a :

$$\Phi(\vec{\psi}) = \sum_i \overline{\psi_i}\psi_i = [\vec{\psi}, \vec{\psi}] = \overline{\Psi}^{*}\psi$$

de sorte que la formule (10) s'écrit :

$$(11) \qquad \int_\Omega \Phi(\vec{\psi})d(\mathrm{M}) = \int_\Omega \overline{\Psi}^{*}\psi d\mathrm{M} = 1$$

On dit que la fonction $\vec{\psi}$ est *normée.*

On remarque que la condition (11) n'est pas invariante pour un changement quelconque de vecteurs de base dans l'espace $\mathcal{E}_n$; si l'on passe par une substitution linéaire à un nouveau système de vecteurs de base, la forme Φ prend dans ce nouveau système l'expression :

$$\Phi = \sum_{ij} g_{ij}x'_ix'_j$$

qui est évidemment encore une forme hermitique définie positive. On démontre d'ailleurs les deux théorèmes suivants :

Théorème 4. — *Une forme Φ hermitique et positive peut toujours par une certaine substitution linéaire être ramenée à la forme canonique* $\sum_i \overline{x_i}x_i$.

Théorème 5. — *La condition nécessaire est suffisante pour que la forme :*

$$\Phi = \sum_{ij} g_{ij}\overline{x_i}x_j$$

soit hermitique et définie positive est que la matrice :

$$\mathrm{G} = \| g_{ij} \|$$

soit hermitique et ait toutes ses valeurs propres positives.

Si dans le nouveau système d'axes la fonction d'ondes $\vec{\psi}$ a les composantes φ_i, la probabilité $\mathfrak{p}(d\mathrm{A}, \gamma_i)$ s'exprime par une forme hermiti-

que par rapport aux φ_i ne se réduisant pas à la forme simple $\overline{\varphi_i}\varphi_i dA$, et la condition (11) s'écrit :

$$\int_\Omega \Phi(\vec{\psi})dM = \int_\Omega \sum_{ij} g_{ij}\overline{\varphi_i}\varphi_j dM = 1$$

soit encore :

$$\int_\Omega \overline{\Psi}^{\cdot} G\psi dM = 1 \tag{12}$$

3. **Principes d'évolution** [1]. — Nous avons réussi à retrouver les principes généraux communs à toutes les mécaniques ondulatoires par le simple fait de l'introduction d'éléments abstraits X, qui s'identifient aux fonctions d'ondes, comme intermédiaires de calcul dans l'évaluation des prévisions. Il nous reste à préciser l'opérateur d'évolution $\mathcal{U}(t, t_0)$; il faut pour cela poser des *principes d'évolution.*

a) Le premier principe que nous poserons nous conduira à conclure à l'existence d'une équation d'ondes. On peut justifier cette existence par des considérations d'ordres très divers, mais nous croyons que la méthode la plus intéressante consiste à introduire les deux postulats suivants :

Postulat 9 *(Principe général d'évolution). — Les opérateurs* $\mathcal{U}(t, t_0)$ *satisfont à l'équation fonctionnelle :*

$$\mathcal{U}(t, t_0) = \mathcal{U}(t, t_1)\mathcal{U}(t_1, t_0)$$

Ceci implique en particulier que, l'observateur ayant effectué une mesure initiale à l'instant t_0, s'il effectue une seconde mesure à l'instant t_1 et si le résultat de celle-ci est identique au contenu des prévisions pour cet instant, les prévisions pour un instant ultérieur t ne sont pas modifiées par cette mesure intermédiaire.

Postulat 10 *(Principe de différentiabilité). — L'opérateur d'évolution* $\mathcal{U}(t, t_0)$ *est une fonction différentiable de* t.

On pourrait montrer qu'en raison des incertitudes expérimentales sur la mesure du temps ce principe ne pourrait être mis en défaut expérimentalement.

On démontre alors que l'opérateur $\mathcal{U}$ satisfait à une équation différentielle abstraite de la forme :

$$\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial t} = \mathcal{H}\mathcal{U} \tag{13}$$

l'opérateur $\mathcal{H}$ étant indépendant de $\frac{\partial}{\partial t}$.

[1] Voir J.-L. Destouches, *loc. cit.*

M. J.-L. Destouches a démontré qu'on arrivait au même résultat en posant un *principe général d'homomorphisme*, d'après lequel il est possible de compenser d'une certaine manière l'évolution des prévisions par le mouvement d'un repère ; nous ne pouvons y insister ici.

Il résulte de l'équation (13) que les fonctions d'ondes satisfont elles-mêmes à une équation d'évolution :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H}\psi \tag{14}$$

qui est l'*équation d'ondes* : celle-ci est du premier ordre par rapport au temps, et est équivalente à un système de n équations différentielles du premier ordre par rapport au temps, résolues par rapport aux n quantités $\frac{\partial \psi_i}{\partial t}$.

Nous voyons que nous sommes conduits à éliminer dès à présent, comme ne rentrant pas dans le cadre de notre théorie du corpuscule libre, certaines particules introduites par les théoriciens :

— Les particules obtenues par la méthode de fusion de M. Louis de Broglie obéissent à une équation d'évolution de la forme (14), mais satisfont en outre à une *équation aux conditions initiales*.

Nous aurons à y revenir.

— Les particules obtenues par la méthode de MM. Fierz et Pauli ne satisfont pas à une équation d'ondes de la forme (14), mais à une équation de la forme :

$$\Box A = \varkappa^2 A$$

complétée par certaines conditions auxiliaires. Cette méthode est basée sur celle de la quantification des champs d'ondes, dans laquelle, partant de la notion de champ d'ondes, on cherche à déterminer à quelles conditions on peut associer une particule au champ considéré. Notre méthode au contraire part de la notion de système physique et les champs d'ondes ne sont introduits qu'*a posteriori* ; nous croyons qu'elle serre plus directement la réalité expérimentale.

b) Nous introduirons maintenant la définition suivante :

Définition. — *Des observateurs seront dits* à lois d'évolution équivalentes *si les conditions suivantes sont satisfaites :*

1. *Lorsque l'on connaît à tout instant la fonction d'ondes d'un observateur, il est possible d'en déduire les fonctions d'ondes des autres observateurs.*

2. *L'opérateur $\mathcal{H}$ a la même forme pour tous les observateurs.*

En ce qui concerne la première partie de cette définition, il importe de remarquer que l'on ne peut connaître à tout instant la

fonction d'ondes d'un observateur que si celui-ci a effectué une mesure initiale à un instant infiniment éloigné dans le passé, ce qui est purement théorique. La définition signifie en fait que si un observateur effectue une mesure à un instant donné, les autres observateurs pourront, *au bout d'un temps suffisamment long*, utiliser le résultat de cette mesure pour calculer des prévisions.

Nous savons déjà par le postulat 6 que si un observateur Ob_A a mesuré à un instant donné t_A la position d'un corpuscule, tout autre observateur Ob_B connaît lui-même par les formules (2) la position du corpuscule à un certain instant t_B. Il est logique de penser que les formules (2) vont jouer un rôle dans le passage d'une fonction d'ondes $\psi_A(M_A, t_A)$ à une autre fonction d'ondes $\psi_B(M_B, t_B)$, et nous pouvons toujours écrire :

$$(15) \qquad \psi_B(M_B, t_B) = S_{AB}\psi_A[\mathcal{T}^{(M)}_{AB}(M_B, t_B), \ \mathcal{T}^{(t)}_{AB}(M_B, t_B)]$$

les opérateurs S_{AB} restant à préciser.

Nous énonçons alors :

Postulat 11 (*Principe de relativité restreinte*). — *Un ensemble d'observateurs équivalents* (*au sens du* § 1er) *en mouvement rectiligne et uniforme par rapport au trièdre stellaire constitue un ensemble d'observateurs à lois d'évolution équivalentes.*

L'opérateur $\mathcal{H}$ a la même forme pour tous ces observateurs ; cette forme est donc très importante à déterminer.

c) Nous allons préciser cette forme dans le cas du corpuscule libre. Nous énonçons :

Postulat 12 (*Principe de l'inertie*). — *Le mouvement d'un corpuscule libre est un mouvement d'inertie, c'est-à-dire que les conditions suivantes sont satisfaites :*

1. *L'opérateur d'évolution* $\mathcal{U}(t, t_0)$ *est linéaire et indifférent à un changement d'origine du temps et des variables spatiales.*

2. *Les opérateurs* S_{AB} *de la formule* (15) *sont des opérateurs linéaires indépendants du temps et des variables spatiales.*

La première partie de ce postulat entraîne la conséquence que l'opérateur $\mathcal{H}$ est linéaire, indépendant du temps, et ne dépend des variables spatiales que par l'intermédiaire des opérateurs de dérivation.

On démontre alors que, compte tenu du postulat 11, $\mathcal{H}$ est de la forme :

$$(16) \qquad \frac{1}{c}\mathcal{H} = A_1 \frac{\partial}{\partial x} + A_2 \frac{\partial}{\partial y} + A_3 \frac{\partial}{\partial z} + C$$

A_1, A_2, A_3, C étant des opérateurs linéaires indépendants des variables et des opérateurs de dérivation. L'équation (14) est par suite équiva-

lente à un système de n équations aux dérivées partielles du premier ordre linéaires et à coefficients constants par rapport aux variables x, y, z, t. Ces équations doivent être de forme invariante lorsque les ψ se transforment par la formule (15).

En remarquant que les changements de repère considérés constituent un groupe isomorphe au groupe complet (ou groupe des rotations et retournements propres) de Lorentz, on voit que la définition sur l'espace linéaire $(\mathcal{Y})$ des substitutions linéaires S_{AB} constitue une représentation de ce groupe.

Nous pouvons finalement énoncer :

Théorème 6. — *La fonction d'ondes du corpuscule libre satisfait à une équation d'ondes de la forme :*

$$\frac{\partial \psi}{\partial ct} = A_1 \frac{\partial \psi}{\partial x} + A_2 \frac{\partial \psi}{\partial y} + A_3 \frac{\partial \psi}{\partial z} + C\psi$$

dans laquelle A_1, A_2, A_3, C *sont des opérateurs linéaires indépendants des variables.*

Lors d'un changement d'observateur défini par une transformation du groupe complet de Lorentz, les fonctions d'ondes se transforment par :

$$\psi_B(M_B, t_B) = S_{AB}\psi_A(M_A, t_A)$$

les opérateurs S_{AB} *étant des opérateurs linéaires indépendants des variables, et les variables* M_A, t_A *étant exprimées en fonction des variables* M_B, t_B *à l'aide des formules de changement de coordonnées.*

L'équation d'ondes est invariante pour ces transformations.

La condition d'invariance de la forme de l'équation d'ondes est fondamentale ; elle impose des conditions aux opérateurs A_i, C, S_{AB}. On démontre qu'elle est équivalente à la condition suivante : lors d'un changement d'observateur $Ob_A \rightarrow Ob_B$, la fonction vectorielle $\left(\frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}\right)\psi$ se transforme par une certaine substitution linéaire S^+_{AB} ; de là résulte l'identité fondamentale résumant l'invariance de l'équation d'ondes :

$$S^+_{AB}\left(\frac{\partial}{\partial t_A} - \mathcal{H}_A\right) = \left(\frac{\partial}{\partial t_B} - \mathcal{H}_B\right)S_{AB} \qquad (17)$$

On démontre d'ailleurs que l'on a nécessairement $S^+_{AB} = S_{AB}$ pour une transformation d'espace (t constant).

Nous poserons dans ce qui suit :

$$S^+_{AB} = S_{AB} = 1 + \varepsilon_{ij}T_{ij}$$

pour une rotation infinitésimale autour de l'axe des x_k, de paramètre ε_{ij};

$$\begin{cases} S^+_{AB} = 1 + \varepsilon_i T^+_i \\ S_{AB} = 1 + \varepsilon_i T_i \end{cases}$$

pour une transformation simple de Lorentz infinitésimale parallèle à l'axe des x_i, de paramètre ε_i;

$$S^+_{AB} = S_{AB} = S_{sy}$$

pour la symétrie d'espace par rapport à l'origine des coordonnées.

Les sept transformations ci-dessus sont les *transformations élémentaires* du groupe complet de Lorentz, à l'aide desquelles peut être engendrée une transformation quelconque de ce groupe. L'anneau ayant pour générateurs les opérateurs A_i, C, T_{ij}, T^+_i, T_i, S_{sy} est l'*anneau fondamental* du corpuscule.

Il suffit de tenir compte de l'identité (17) pour les transformations élémentaires du groupe complet de Lorentz ; on démontre ainsi le théorème suivant :

Théorème 7 (*Equations fondamentales du corpuscule libre*). — *Pour que l'équation d'ondes du corpuscule libre soit invariante, il faut et il suffit que l'on puisse trouver trois opérateurs* T^+_1, T^+_2, T^+_3 *linéaires et indépendants des variables, tels que les équations suivantes soient satisfaites :*

$$(A) \quad \begin{cases} (1)\ T_{ij}A_k - A_kT_{ij} = A_i\delta_{jk} - A_j\delta_{ik} \\ (2)\ T_{ij}C - CT_{ij} = 0 \\ (3)\ T^+_i - T_i = A_i & i, j, k = 1, 2, 3 \\ (4)\ T^+_iA_k - A_kT_i = \delta_{ik} & i \neq j \\ (5)\ T^+_iC - CT_i = 0 & \delta_{ik} = 1 \quad si \quad i = k \\ (6)\ S_{sy}A_i + A_iS_{sy} = 0 & = 0 \quad si \quad i \neq k \\ (7)\ S_{sy}C - CS_{sy} = 0 \end{cases}$$

T_{ij}, T_i, S_{sy} *sont les opérateurs associés aux transformations élémentaires dans une représentation du groupe complet de Lorentz et satisfont par suite aux relations structurales :*

$$(B) \quad \begin{cases} (1)\ T_{ij}T_{jk} - T_{jk}T_{ij} = T_{ik} \\ (2)\ T_iT_j - T_jT_i = T_{ij} \\ (3)\ T_{ij}T_k - T_kT_{ij} = T_i\delta_{jk} - T_j\delta_{ik} \\ (4)\ S_{sy}T_{ij} - T_{ij}S_{sy} = 0 \\ (5)\ S_{sy}T_i + T_iS_{sy} = 0 \end{cases}$$

Le théorème 7 résume le problème du corpuscule libre sous sa forme algébrique ; mais on peut aussi remarquer que ψ peut être considéré comme un tenseur associé à la représentation du groupe complet de Lorentz définie par les opérateurs S_{AB}, et énoncer :

THÉORÈME 8. — *L'équation d'ondes du corpuscule libre est équivalente à un système de* n *équations linéaires et homogènes à coefficients constants par rapport aux* n *composantes* ψ_i *du tenseur* ψ *et à celles du tenseur* ψ_∂ *produit de* ψ *par le tenseur* $\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}, \frac{\partial}{\partial ct}\right)$ *; ces équations sont résolubles par rapport aux* n *quantités* $\frac{\partial \psi_i}{\partial ct}$ *, et invariantes pour toute transformation du groupe complet de Lorentz.*

Ce dernier théorème permet d'aborder le problème par l'intermédiaire de la théorie des spineurs.

4. Les conditions de normation. — Les théorèmes 6, 7 et 8 traduisent l'ensemble des principes d'évolution que nous avons été conduits à admettre en théorie du corpuscule libre. Mais il faut se souvenir que la fonction d'ondes est soumise à la condition d'être normée, et cette condition doit se conserver d'une part au cours de l'évolution des prévisions pour un observateur donné, d'autre part dans le passage de la fonction d'ondes d'un observateur à celle d'un autre : il en résulte des conditions dont nous n'avons pas encore tenu compte.

Nous avons vu que si l'on rapporte l'espace vectoriel $\mathcal{E}_n$ à un système de vecteurs de base quelconque, la condition suivant laquelle la fonction ψ est normée s'exprime par la formule (12), dans laquelle G désigne une certaine matrice hermitique à valeurs propres toutes positives.

Considérons en premier lieu un observateur O*b* donné ; à partir de la fonction d'ondes $\psi(M, t_0)$ traduisant pour cet observateur le résultat de la mesure initiale effectuée à l'instant t_0, il est possible de calculer grâce à l'équation d'évolution (14) la fonction d'ondes $\psi(M, t)$ à un instant t quelconque. La fonction d'ondes $\psi(M, t_0)$ est *a priori* normée ; la fonction $\psi(M, t)$ doit alors l'être à tout instant t en vertu même de l'équation d'évolution. Il faut et il suffit pour cela qu'on ait à tout instant :

$$\frac{\partial}{\partial t}\int_\Omega \overline{\psi}^* G \psi \, dM = 0$$

On démontre que ceci entraîne la condition :

$$\overline{\mathcal{H}}^* G + G\mathcal{H} = 0$$

d'où il résulte que l'opérateur $\mathcal{H}$ a toutes ses valeurs propres imaginaires pures. Si l'on pose (h_0 étant une constante réelle) :

$$H = -ih_0\mathcal{H}$$

l'opérateur H, ou *hamiltonien*, satisfait aux conditions voulues pour

définir une grandeur physique au sens élargi, qui est l'*énergie*. On est ultérieurement conduit, une fois choisies les unités de temps et d'énergie, à égaler la constante $\hbar_0$ au quotient par 2π de la constante de Plank, qui apparaît ainsi comme un facteur de proportionnalité dans la définition de l'énergie.

Compte tenu de la forme (16) de $\mathcal{H}$, la condition qui précède s'explicite sous la forme suivante :

$$(18) \qquad \begin{cases} \overline{\mathbf{A}}_i^*\mathbf{G} - \mathbf{G}\mathbf{A}_i = 0 \\ \overline{\mathbf{C}}^*\mathbf{G} + \mathbf{G}\mathbf{C} = 0 \end{cases}$$

Considérons maintenant un observateur Ob_A de l'ensemble $\mathcal{O}$ pour lequel, les conditions précédentes étant satisfaites, la fonction d'ondes reste normée à tout instant, c'est-à-dire que l'on a, quel que soit t_A :

$$\int_{\Omega_A} \overline{\psi}_A^*(M_A, t_A)\mathbf{G}\psi_A(M_A, t_A)dM_A = 1$$

l'intégrale étant étendue à tout l'espace Ω_A du point M_A.

Soit un autre observateur Ob_B de l'ensemble $\mathcal{O}$; la fonction d'ondes $\psi_B(M_B, t_B)$ décrivant à tout instant pour cet observateur l'état du système est donnée par la formule (15). Cette fonction doit être normée à chaque instant, c'est-à-dire que l'on doit avoir, quel que soit t_B :

$$\int_{\Omega_B} \overline{\psi}_B^*(M_B, t_B)\mathbf{G}\psi_B(M_B, t_B)dM_B = 1$$

l'intégrale étant étendue à tout l'espace Ω_B du point M_B.

Pour que cette condition de conservation de la normation de la fonction d'ondes soit vérifiée pour un changement quelconque d'observateur, défini par une transformation quelconque du groupe complet de Lorentz, il faut et il suffit qu'elle le soit pour les transformations élémentaires. On démontre qu'il faut et suffit pour cela que les conditions suivantes soient satisfaites :

$$(19) \qquad \begin{cases} \overline{\mathbf{T}}_{ij}^*\mathbf{G} + \mathbf{G}\mathbf{T}_{ij} = 0 \\ \overline{\mathbf{S}}_{sy}^*\mathbf{G}\mathbf{S}_{sy} - \mathbf{G} = 0 \\ \overline{\mathbf{T}}_i^*\mathbf{G} + \mathbf{G}(\mathbf{T}_i + \mathbf{A}_i) = 0 \end{cases}$$

On voit d'ailleurs aisément que la première des conditions (18) est conséquence de la dernière des équations (19), de sorte que l'on peut énoncer :

Théorème 9 (*Conditions de normation*). — *Pour que la fonction d'ondes, supposée normée pour un observateur donné de l'ensemble $\mathcal{O}$ à un instant donné, soit normée pour tout observateur de*

l'ensemble $\mathcal{O}$ et à tout instant, il faut et il suffit que les conditions suivantes soient satisfaites :

$$(\mathrm{N}) \qquad \left\{\begin{array}{l} (1)\ \overline{\mathrm{C}}^{*}\mathrm{G} + \mathrm{GC} = 0 \\ (2)\ \overline{\mathrm{T}_{ij}}^{*}\mathrm{G} + \mathrm{GT}_{ij} = 0 \\ (3)\ \overline{\mathrm{S}_{sy}}^{*}\mathrm{GS}_{sy} - \mathrm{G} = 0 \\ (4)\ \overline{\mathrm{T}_{i}}^{*}\mathrm{G} + \mathrm{G}(\mathrm{T}_{i} + \mathrm{A}_{i}) = 0 \end{array}\right.$$

G *définissant dans le système d'axes choisi un certain opérateur hermitique à valeurs propres toutes positives.*

Nous sommes ainsi conduits à adjoindre aux équations fondamentales (A) les équations (N) ci-dessus, ou *conditions de normation ;* il convient donc, étant donnée une solution des équations fondamentales, d'examiner si dans le système de vecteurs de base choisi on peut trouver un opérateur G satisfaisant aux conditions (N).

Il est à remarquer que les conditions de normation ne font pas intervenir l'opérateur associé dans un système de vecteurs de base donné à la grandeur Γ, mais seulement l'opérateur G. Nous pouvons donc espérer seulement déterminer les systèmes de vecteurs de base privilégiés (définis à une substitution unitaire près) dans lesquels l'opérateur G est égal à l'unité, c'est-à-dire dans lesquels :

$$\mathfrak{P}(d\mathrm{A}, \gamma_i) = \overline{\varphi_i}\varphi_i d\mathrm{A}$$

et dans lesquels la normation de la fonction d'ondes s'exprime sous la forme (11). Il restera impossible de déterminer l'opérateur associé à la grandeur Γ, dont la définition apparaît ainsi comme purement théorique.

Avant d'aller plus loin nous devons rappeler certains résultats de la théorie des représentations du groupe des rotations et du groupe complet de Lorentz [1].

On démontre qu'on peut choisir le système de vecteurs de base dans lequel est définie une représentation $\mathcal{D}_{p/2}$ du groupe des rotations, de façon que les opérateurs associés aux trois rotations infinitésimales autour des trois axes de coordonnées soient antihermitiques. Nous désignerons ces trois opérateurs par la notation $\mathcal{R}_i^p$.

On sait que les représentations irréductibles du groupe complet de Lorentz sont de deux espèces :

a) Pour une représentation $\mathcal{D}_{(p/2, p/2)}^{\pm}$, on démontre que l'on peut choisir les vecteurs de base de façon que les opérateurs associés aux

[1] Voir E. Cartan. *Leçons sur la Théorie des Spineurs*. Hermann, Paris (1938).

transformations élémentaires, que nous désignerons par $\mathcal{R}_i^{(p)\pm}$, $\mathcal{T}_i^{(p)\pm}$, $\mathcal{S}_{sy}^{(p)\pm}$, aient les expressions ci-dessous :

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathcal{R}_i^{(p)\pm} = \mathcal{R}_i^{p[1]} + \mathcal{R}_i^{p[2]} \\ \mathcal{T}_i^{(p)\pm} = i\left(\mathcal{R}_i^{p[1]} - \mathcal{R}_i^{p[2]}\right) \end{array} \right.$$

avec les notations conventionnelles suivantes, que nous emploierons constamment par la suite :

— lorsqu'un espace vectoriel $\mathcal{E}$ est le produit de plusieurs espaces $\mathcal{E}^{(\lambda)}$, dans lesquels des substitutions linéaires sont définies par les matrices $\Omega^{(\lambda)}$, la matrice Ω définissant dans $\mathcal{E}$ la substitution produit est obtenue par fusion des matrices $\Omega^{(\lambda)}$; nous écrirons :

$$\Omega = \Omega^{(1)} \times \Omega^{(2)} \times \ldots \times \Omega^{(\lambda)} \times \ldots \times \Omega^{(n)}$$

— on posera en particulier, étant donnée une matrice $\Omega^{(\lambda)}$ définie dans l'espace $\mathcal{E}^{(\lambda)}$:

$$\Omega^{[\lambda]} = 1 \times 1 \times \ldots \times \Omega^{(\lambda)} \times \ldots \times 1$$

$\Omega^{[\lambda]}$ étant donc obtenu par fusion de la matrice $\Omega^{(\lambda)}$ avec des matrices toutes égales à l'unité.

Dans les équations qui précèdent on aura ainsi :

$$\mathcal{R}_i^{p[1]} = \mathcal{R}_i^p \times 1 \qquad \mathcal{R}_i^{p[2]} = 1 \times \mathcal{R}_i^p$$

Nous ne donnerons pas l'expression de l'opérateur $\mathcal{S}_{sy}^{(p)\pm}$, mais il est hermitique et son carré est égal à l'unité.

Cette représentation $\mathcal{D}_{(p/2,p/2)}^{\pm}$ sera dite la représentation $\mathcal{D}_{(p/2,p/2)}^{\pm}$ *normale*. Nous pouvons énoncer :

Théorème 10. — *Dans la représentation $\mathcal{D}_{(p/2,p/2)}^{\pm}$ normale les opérateurs $\mathcal{R}_i^{(p)\pm}$ sont antihermitiques, les opérateurs $\mathcal{T}_i^{(p)\pm}$ et $\mathcal{S}_{sy}^{(p)\pm}$ sont hermitiques, et l'on a :*

$$\left[\mathcal{S}_{sy}^{(p)\pm}\right]^2 = 1$$

b) Pour une représentation $\mathcal{D}_{(p/2,\,q/2)}$ $(p \neq q)$ on démontre que l'on peut choisir les axes de façon que les opérateurs associés aux transforma-

tions élémentaires, que nous désignerons ici par $\mathcal{R}_i^{(p,q)}$, $\mathcal{T}_i^{(p,q)}$, $\mathcal{S}_{sy}^{(p,q)}$, aient les expressions suivantes :

$$(20)\left\{\begin{aligned}
\mathcal{R}_i^{(p,q)} &= \begin{Vmatrix} \mathcal{R}_i^{p[1]}+\mathcal{R}_i^{q[2]} & 0 \\ 0 & \mathcal{R}_i^{p[1]}+\mathcal{R}_i^{q[2]} \end{Vmatrix} \\
&= (\mathcal{R}_i^{p[1]}+\mathcal{R}_i^{q[2]}) \times \mathbf{1} \\
\mathcal{T}_i^{(p,q)} &= i \begin{Vmatrix} \mathcal{R}_i^{p[1]}-\mathcal{R}_i^{q[2]} & 0 \\ 0 & -\mathcal{R}_i^{p[1]}+\mathcal{R}_i^{q[2]} \end{Vmatrix} \\
&= (\mathcal{R}_i^{p[1]}-\mathcal{R}_i^{q[2]}) \times \begin{Vmatrix} i & 0 \\ 0 & -i \end{Vmatrix} \\
\mathcal{S}_{sy}^{(p,q)} &= \begin{Vmatrix} 0 & i^{p+q} \\ i^{p+q} & 0 \end{Vmatrix} \\
&= i^{p+q}\,\mathbf{1} \times \begin{Vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{Vmatrix}
\end{aligned}\right.$$

le signe $\times$ symbolisant, comme indiqué plus haut, l'opération de fusion de deux matrices.

La représentation $\mathcal{D}_{(p/2,\,q/2)}$ ainsi définie est la *représentation* $\mathcal{D}_{(p/2,\,q/2)}$ *normale* (1).

On voit que l'on peut énoncer :

Théorème 11. — *Dans la représentation* $\mathcal{D}_{(p/2,\,q/2)}$ *normale les opérateurs* $\mathcal{R}_i^{(p,q)}$ *sont antihermitiques, les opérateurs* $\mathcal{T}_i^{(p,q)}$ *sont hermitiques ; l'opérateur* $\mathcal{S}_{sy}^{(p,q)}$ *est hermitique ou antihermitique, et son carré est égal à* $\mathbf{1}$ *ou* $-\mathbf{1}$*, suivant que* p *et* q *ont ou n'ont pas la même parité.*

Il résulte des théorèmes 10 et 11 que l'on a pour tout opérateur $\mathcal{S}_{sy}^{(p)\pm}$ ou $\mathcal{S}_{sy}^{(p,q)}$:

$$(21)\qquad \left\{\begin{aligned} \overline{\mathcal{S}_{sy}}^{\star} &= \mathcal{S}_{sy}^{\,3} \\ \mathcal{S}_{sy}^{\,4} &= \mathbf{1} \end{aligned}\right.$$

Ces notions étant rappelées, nous allons choisir les vecteurs de base de l'espace vectoriel $\mathcal{E}_n$ de façon que la représentation du groupe complet de Lorentz définie dans cet espace par les opérateurs S_{AB} se décompose complètement en représentations irréductibles *normales*. Ce choix des axes va nous permettre d'exprimer les conditions de normation (N) sous une forme très simple.

Il résulte en effet immédiatement des propriétés d'hermiticité énoncées par les théorèmes 10 et 11 pour les opérateurs associés aux rotations et transformations simples de Lorentz infinitésimales, et

(1) Il est à noter que les représentations $\mathcal{D}_{(p/2,\,q/2)}$ et $\mathcal{D}_{(q/2,\,p/2)}$ *normales* sont distinctes, en ce sens qu'elles correspondent à des choix différents des axes.

des formules (21) relatives à l'opérateur associé à la symétrie, que l'on aura dans ce système de vecteurs de base :

$$\begin{cases} \overline{T_{ij}}^{*} = -T_{ij} \\ \overline{T_i}^{*} = T_i \\ \overline{S_{sy}}^{*} = S_{sy}^{3} \\ S_{sy}^{4} = 1 \end{cases}$$

de sorte que les équations (N) prendront la forme :

$$(\mathrm{N}') \qquad \begin{cases} (1)\ \overline{C}^{*}G + GC = 0 \\ (2)\ T_{ij}G - GT_{ij} = 0 \\ (3)\ S_{sy}G - GS_{sy} = 0 \\ (4)\ T_iG + G(T_i + A_i) = 0 \end{cases}$$

Examinons maintenant celles des équations fondamentales (A) qui font intervenir l'opérateur C, c'est-à-dire les équations (A, 2), (A, 5) et (A, 7). Nous transformerons ces équations en posant :

$$(22) \qquad C = -\frac{c}{h_0} MS_{sy}$$

la constante h_0 ayant la même définition que précédemment ; l'opérateur M, défini d'après (22) par :

$$(23) \qquad M = -\frac{h_0}{c} CS_{sy}^{-1}$$

est l'*opérateur de masse.*

Les trois équations (A) considérées, transformées en tenant compte de l'équation (22) et également des équations structurales (B, 4) et (B, 5), prennent la forme :

$$(24) \qquad \begin{cases} T_{ij}M - MT_{ij} = 0 \\ S_{sy}M - MS_{sy} = 0 \\ T_i^{+}M + MT_i = 0 \qquad \text{soit} \quad (T_i + A_i) + MT_i = 0 \end{cases}$$

en tenant compte de (A, 3).

Les équations (24) sont équivalentes aux trois équations fondamentales en C.

On constate qu'en vertu des équations (N') et (24), l'opérateur GM commute avec les opérateurs T_{ij}, T_i, S_{sy} associés aux transformations élémentaires du groupe complet de Lorentz, et par suite avec l'opérateur S_{AB} associé à une transformation quelconque de ce groupe.

Examinons le cas où la représentation du groupe complet de Lorentz définie par les opérateurs S_{AB} est irréductible ; l'opérateur GM se réduit alors au produit par une constante λ de la matrice unité :

$$(25) \qquad GM = \lambda.1$$

Nous devons distinguer deux cas suivant que la constante λ est nulle ou non ; notons tout de suite que d'après le théorème 5 l'opérateur $\mathbf{G}$ n'a aucune valeur propre nulle et admet par suite un inverse $\mathbf{G}^{-1}$, de sorte que l'équation (25) est toujours résoluble par :

$$\mathbf{M} = \lambda \mathbf{G}^{-1} \tag{26}$$

a) *Cas où λ n'est pas nul.* — L'équation (26) montre dans ce cas que l'opérateur $\mathbf{M}$ n'est pas nul et n'a même aucune valeur propre nulle ; il admet un inverse $\mathbf{M}^{-1}$, et l'on a :

$$\mathbf{G} = \lambda \mathbf{M}^{-1} \tag{27}$$

On constate alors que les équations (N′, 2), (N′, 3), (N′, 4) sont conséquences des équations (24), elles-mêmes équivalentes à certaines des équations fondamentales. Quant à l'équation (N′, 1), elle est équivalente, vu (22) et (27), à la condition :

$$\begin{aligned} \overline{\mathbf{M}^{*}} &= - \mathbf{S}_{sy}{}^{2}\mathbf{M} \\ &= \pm \mathbf{M} \end{aligned}$$

puisque, pour une représentation irréductible, on a toujours :

$$\mathcal{S}_{sy}{}^{2} = \pm 1$$

Les équations (N) se réduisent donc à la condition que $\mathbf{M}$ soit hermitique si $\mathbf{S}_{sy}{}^{2} = -1$, antihermitique si $\mathbf{S}_{sy}{}^{2} = +1$. Mais ce n'est pas tout : d'après le théorème 9 il importe encore de s'assurer que l'on peut trouver une constante λ telle que l'opérateur $\mathbf{G}$ défini par (27) soit hermitique et ait toutes ses valeurs propres positives. On aboutit facilement au théorème suivant :

Théorème 12. — *Dans le cas où la représentation du groupe complet de Lorentz associée au corpuscule est irréductible, et où les vecteurs de base de l'espace $\mathcal{E}_n$ sont choisis de façon que cette représentation soit normale, si l'opérateur de masse $\mathbf{M}$ n'est pas nul, les conditions de normation (N) à adjoindre aux équations fondamentales se réduisent aux conditions suivantes :*

si $\mathbf{S}_{sy}{}^{2} = -1$ l'opérateur $\mathbf{M}$ est hermitique et ses valeurs propres (réelles) sont toutes de même signe ;

si $\mathbf{S}_{sy}{}^{2} = +1$ l'opérateur $\mathbf{M}$ est antihermitique et ses valeurs propres (imaginaires pures) sont égales au produit par i *de nombres réels tous de même signe.*

b) *Cas où λ est nul.* — Dans ce cas l'équation (26) montre que l'opérateur $\mathbf{M}$ est nul. Les équations (24) sont alors automatiquement satisfaites, ainsi que les équations fondamentales en $\mathbf{C}$ équivalentes. Mais nous devons tenir compte des équations (N), que nous

prendrons sous leur forme (N′) et que nous transformerons en posant :

$$\beta G^{-1} = K$$

β étant une constante non nulle, d'où :

$$G = \beta K^{-1} \tag{28}$$

C étant nul, l'équation (N′, 1) est automatiquement satisfaite ; les autres équations (N′) s'écrivent, compte tenu de (28) :

$$(N'') \quad \begin{cases} T_{ij}K - KT_{ij} = 0 \\ S_{sy}K - KS_{sy} = 0 \\ T_i^+K + KT_i = 0 \end{cases}$$

et il est tout à fait remarquable que les équations (N″) ont exactement la forme des équations (24), qui disparaissent dans le cas envisagé où $M = 0$.

Notons enfin que nous pouvons supposer que K est hermitique si $S_{sy}^2 = -1$, antihermitique si $S_{sy}^2 = +1$: il suffit pour cela que β soit choisi réel dans le premier cas et imaginaire pur dans le second.

Dans le cas où M n'est pas nul et n'a aucune valeur propre nulle, nous avons montré qu'il convenait d'ajouter aux équations fondamentales la condition supplémentaire suivante : l'opérateur M est hermitique si $S_{sy}^2 = -1$, antihermitique si $S_{sy}^2 = +1$, et il doit être possible de déterminer une constante λ telle que l'opérateur G défini par (27) soit hermitique et ait toutes ses valeurs propres positives.

Dans le cas présent où $M = 0$, nous venons de montrer qu'il était possible de résoudre un système d'équations de même forme que les équations fondamentales, l'opérateur M étant remplacé par un opérateur K non nul et sans valeurs propres nulles ; cet opérateur K est hermitique si $S_{sy}^2 = -1$, antihermitique si $S_{sy}^2 = +1$; de plus, il est possible de trouver une constante β telle que l'opérateur G défini par (28) soit hermitique et ait toutes ses valeurs propres positives.

Nous voyons ainsi qu'à toute solution du problème du corpuscule libre pour laquelle M est nul, il est possible de faire correspondre une solution du problème pour laquelle l'opérateur de masse n'est pas nul et n'a aucune valeur propre nulle, tous les autres opérateurs étant les mêmes dans les deux solutions.

On remarque que dans le cas où M n'est pas nul cet opérateur n'est déterminé par les équations fondamentales et les conditions de normation qu'à une constante multiplicative réelle près. On peut donc dire que toute solution où M est nul est un cas limite d'une solution où M

n'est pas nul, obtenu en faisant tendre vers zéro cette constante multiplicative. Nous énoncerons :

THÉORÈME 13. — *Dans le cas où la représentation du groupe complet de Lorentz associée au corpuscule est irréductible, toute solution pour laquelle l'opérateur de masse est nul peut être considérée comme un cas limite d'une solution où* M *n'est pas nul et n'a aucune valeur propre nulle, obtenu en faisant tendre vers zéro un certain paramètre numérique restant indéterminé dans cette solution.*

Nous ne pouvons étudier ici l'expression des conditions de normation lorsque la représentation du groupe complet de Lorentz associé au corpuscule est complètement réductible. Indiquons seulement que l'on peut démontrer dans ce cas un théorème généralisant le théorème 13, d'après lequel toute solution pour laquelle l'opérateur de masse a des valeurs propres nulles est un cas limite d'une solution où M n'a aucune valeur propre nulle, que l'on peut obtenir en faisant tendre vers zéro certains paramètres numériques.

Le théorème 13 et son extension relative au cas des représentations réductibles ont une grande importance ; ils permettent d'étudier le problème du corpuscule libre en supposant que l'opérateur M n'est pas nul et n'a aucune valeur propre nulle.

5. Résolution du problème du corpuscule libre. Cas des représentations irréductibles. — D'après ce qui précède, nous devons résoudre les équations fondamentales (A) du théorème 7 (ou le problème équivalent énoncé par le théorème 8) en supposant l'opérateur C (ou M) non nul et même sans valeurs propres nulles, et nous assurer ensuite que l'opérateur M satisfait aux conditions auxiliaires énoncées par le théorème 12. Nous supposons que les vecteurs de base sont choisis de façon que la représentation du groupe complet de Lorentz associée au corpuscule, que nous supposons ici irréductible, soit normale.

Nous aborderons le problème sous la forme posée par le théorème 8, en remarquant que l'opérateur C étant supposé sans valeurs propres nulles admet un inverse C^{-1}, de sorte que les n équations cherchées peuvent être supposées résolues par rapport aux n composantes ψ_i du tenseur ψ. Ces équations sont donc de la forme, les $\mathcal{C}_i$ étant des combinaisons linéaires et homogènes des variables :

$$(E^i) \qquad \mathcal{C}_i\left(\frac{\partial\psi_\lambda}{\partial x}, \frac{\partial\psi_\lambda}{\partial y}, \frac{\partial\psi_\lambda}{\partial z}, \frac{\partial\psi_\lambda}{\partial ct}\right) = \psi_i \qquad (\lambda = 1, 2, \ldots, n)$$

Comme le système des équations (E_i) est invariant, les n quantités $\mathcal{C}_i$ se transforment linéairement entre elles de la même façon que les ψ_i. Etant des combinaisons linéaires et homogènes des com-

posantes du tenseur ψ_∂, elles sont les composantes d'un tenseur extrait de ψ_∂ et équivalent à ψ. On voit que l'on peut énoncer :

THÉORÈME 14. — *Dans le cas où la représentation du groupe complet de Lorentz associée au corpuscule est une représentation irréductible $\mathcal{D}$, lés axes étant choisis de façon qu'elle soit normale, si l'opérateur de masse n'est pas nul l'équation d'ondes s'obtient en égalant aux* n *composantes du tenseur* ψ *les* n *composantes d'un tenseur extrait de* ψ_∂ *et se transformant suivant la représentation* $\mathcal{D}$ *normale.*

Le tenseur $\left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z}, \frac{\partial}{\partial ct}\right)$ se transforme par la représentation $\mathcal{D}_{(1/2 \overset{+}{,} 1/2)}$; le tenseur ψ_∂, produit du précédent par le tenseur ψ, se transforme par suite suivant la représentation $\mathcal{D}_{(1/2 \overset{+}{,} 1/2)} \times \mathcal{D}$.

a) *Cas où* ψ *se transforme par la représentation* $\mathcal{D}_{(p/2 \overset{\pm}{,} p/2)}$. — Le tenseur ψ_∂ se transforme alors par :

$$\mathcal{D}_{(1/2 \overset{+}{,} 1/2)} \times \mathcal{D}_{(p/2 \overset{\pm}{,} p/2)} = \mathcal{D}_{(\overline{p+1/2} \overset{\pm}{,} \overline{p+1/2})} + \left[\mathcal{D}_{(\overline{p+1/2}, \overline{p-1/2})} + \mathcal{D}_{(\overline{p-1/2}, \overline{p-1/2})}\right] \qquad (\text{si } p \neq 0)$$

Tout tenseur irréductible extrait de ψ_∂ se transforme suivant l'une des trois représentations figurant au second membre de la formule précédente. Or, quel que soit p, aucune de ces représentations n'est identique à la représentation $\mathcal{D}_{(p/2 \overset{\pm}{,} p/2)}$. Il résulte alors du théorème 14 la proposition suivante :

THÉORÈME 15. — *Il n'existe aucune solution du problème du corpuscule libre dans laquelle la fonction d'ondes se transforme suivant la représentation* $\mathcal{D}_{(p/2 \overset{\pm}{,} p/2)}$.

b) *Cas où* ψ *se transforme par la représentation* $\mathcal{D}_{(p/2, q/2)}$. — Nous supposons ici $p \neq q$ et par exemple $p > q$.

Le tenseur ψ_∂ se transforme alors suivant :

$$\begin{aligned}\mathcal{D}_{(1/2 \overset{+}{,} 1/2)} \times \mathcal{D}_{(p/2, q/2)} = {} & \mathcal{D}_{(\overline{p+1/2}\; \overline{q+1/2})} \\ & + \begin{cases} \left[\mathcal{D}_{(\overline{p-1/2}, \overline{q+1/2})}\right] & (\text{si } p - 1 \neq q + 1) \\ \left[\mathcal{D}_{(\overline{p-1/2} \overset{+}{,} \overline{q+1/2})} + \mathcal{D}_{(\overline{p-1/2} \overset{-}{,} \overline{q+1/2})}\right] & (\text{si } p - 1 = q + 1) \end{cases} \\ & + \left[\mathcal{D}_{(\overline{p+1/2}, \overline{q-1/2})} + \mathcal{D}_{(\overline{p-1/2}, \overline{q-1/2})}\right] \quad (\text{si } q \neq 0)\end{aligned}$$

Tout tenseur irréductible extrait de ψ_∂ se transforme suivant l'une des représentations figurant au second membre de la formule précédente. D'après le théorème 14, l'une de ces représentations doit être identique à la représentation $\mathcal{D}_{(p/2, q/2)}$: ceci n'est possible que pour la représentation $\mathcal{D}_{(p-1/2, q+1/2)}$, à condition que l'on ait :

$$p = q + 1$$

Nous désignerons par $U_{\alpha,\beta}$, $V_{\gamma,\delta}$ ($\alpha, \gamma = 0, 1, \ldots, q+1$; $\beta, \delta = 0, 1, \ldots, q$) les composantes du tenseur ψ se transformant suivant la représentation $\mathcal{D}_{(\overline{q+1}/2,\, q/2)}$ normale. On montre que l'on obtient un tenseur extrait de $\psi_\mathfrak{d}$ et se transformant par la représentation $\mathcal{D}_{(\overline{q+1}/2,\, q/2)}$ normale en considérant les composantes :

$$\left\{\begin{aligned} S_{\alpha,\beta} = &-\frac{1}{q+1}\sqrt{(q+1-\alpha)(q+1-\beta)}\left(\frac{\partial}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial ct}\right)V_{\beta,\alpha} \\ &+ \frac{1}{q+1}\sqrt{(q+1-\alpha)(\beta+1)}\left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)V_{\beta+1,\alpha} \\ &- \frac{1}{q+1}\sqrt{\alpha(q+1-\beta)}\left(-\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)V_{\beta,\alpha-1} \\ &+ \frac{1}{q+1}\sqrt{\alpha(\beta+1)}\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial ct}\right)V_{\beta+1,\alpha-1} \\ T_{\gamma,\delta} = &\frac{1}{q+1}\sqrt{\gamma(q+1-\delta)}\left(-\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)U_{\delta,\gamma-1} \\ &- \frac{1}{q+1}\sqrt{\gamma(\delta+1)}\left(\frac{\partial}{\partial z} - \frac{\partial}{\partial ct}\right)U_{\delta+1,\gamma-1} \\ &+ \frac{1}{q+1}\sqrt{(q+1-\gamma)(q+1-\delta)}\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial ct}\right)U_{\delta,\gamma} \\ &- \frac{1}{q+1}\sqrt{(q+1-\gamma)(\delta+1)}\left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)U_{\delta+1,\gamma} \end{aligned}\right.$$

Le tenseur le plus général extrait de $\psi_\mathfrak{d}$ et se transformant par la représentation $\mathcal{D}_{(\overline{q+1}/2,\, q/2)}$ normale est le produit du tenseur précédent par une constante arbitraire non nulle que nous désignerons par $\frac{1}{k}$, de sorte que la forme la plus générale des équations cherchées est la suivante :

$$\left\{\begin{aligned} S_{\alpha,\beta} &= kU_{\alpha,\beta} \\ T_{\gamma,\delta} &= kV_{\gamma,\delta} \end{aligned}\right.$$

soit :

$$\left(\Lambda_x\frac{\partial}{\partial x} + \Lambda_y\frac{\partial}{\partial y} + \Lambda_z\frac{\partial}{\partial z} + \Lambda_{ct}\frac{\partial}{\partial ct}\right)\psi = k\psi \tag{29}$$

avec, en particulier :

$$\left\{\begin{aligned} \Lambda_{ct}U_{\alpha,\beta} &= \frac{1}{q+1}\left[\sqrt{\alpha(\beta+1)}V_{\beta+1,\alpha-1} + \sqrt{(q+1-\alpha)(q+1-\beta)}V_{\beta,\alpha}\right] \\ \Lambda_{ct}V_{\gamma,\delta} &= \frac{1}{q+1}\left[\sqrt{\gamma(\delta+1)}U_{\delta+1,\gamma-1} + \sqrt{(q+1-\gamma)(q+1-\delta)}U_{\delta,\gamma}\right] \end{aligned}\right. \tag{30}$$

On montre que l'opérateur Λ_{ct} défini par les équations ci-dessus admet un inverse, de sorte que l'équation (29) est effectivement résoluble par rapport à $\frac{\partial\psi}{\partial ct}$; on aura :

$$\frac{\partial\psi}{\partial ct} = -\Lambda_{ct}^{-1}\Lambda_x\frac{\partial\psi}{\partial x} - \Lambda_{ct}^{-1}\Lambda_y\frac{\partial\psi}{\partial y} - \Lambda_{ct}^{-1}\Lambda_z\frac{\partial\psi}{\partial z} + k\Lambda_{ct}^{-1}\psi$$

d'où, en se référant à (14) et (16) :

$$k\Lambda_{ct}^{-1} = C$$

et par suite, d'après (A, 7) et (23) :

$$M^{-1} = -\frac{c}{b_0 k}\Lambda_{ct} S_{sy}$$

D'après le théorème 11, p et q n'ayant pas la même parité, on a :

$$S_{sy}{}^2 = -1$$

D'après le théorème 12 il importe donc de s'assurer que **M** est hermitique et que ses valeurs propres sont toutes de même signe ; il revient au même de s'assurer que ces conditions sont satisfaites par l'opérateur M^{-1}.

Compte tenu de l'expression (20) de S_{sy} et de l'expression (30) de Λ_{ct}, on a :

$$\left\{\begin{aligned} M^{-1}U_{\alpha,\beta} &= \frac{(-1)^{q+1}ic}{b_0 k(q+1)}\Big[\sqrt{\alpha(\beta+1)}\,U_{\beta+1,\alpha-1} \\ &\qquad + \sqrt{(q+1-\alpha)(q+1-\beta)}\,U_{\beta,\alpha}\Big] \\ M^{-1}V_{\gamma,\delta} &= \frac{(-1)^{q+1}ic}{b_0 k(q+1)}\Big[\sqrt{\gamma(\delta+1)}\,V_{\delta+1,\gamma-1} \\ &\qquad + \sqrt{(q+1-\gamma)(q+1-\delta)}\,V_{\delta,\gamma}\Big] \end{aligned}\right.$$

On voit que M^{-1} est de la forme :

(31) $$M^{-1} = \frac{(-1)^{q+1}ic}{b_0 k(q+1)} \left\| \begin{matrix} P & 0 \\ 0 & P \end{matrix} \right\| = \frac{(-1)^{q+1}ic}{b_0 k(q+1)} P \times 1$$

l'opérateur P définissant sur l'espace des $U_{a,b}$ ($a = 0, 1, \ldots, q+1$; $b = 0, 1, \ldots, q$) la transformation :

(32) $$PU_{a,b} = \sqrt{a(b+1)}\,U_{b+1,a-1} + \sqrt{(q+1-a)(q+1-b)}\,U_{b,a}$$

Notons ici que d'après la définition d'une représentation normale nous devons classer les indices dans l'ordre :

$$\left\{\begin{array}{llll} a=0 & \text{à} & q+1, & b=0 \\ a=0 & \text{à} & q+1, & b=1 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a=0 & \text{à} & q+1, & b=q \end{array}\right.$$

de sorte que la composante $U_{a,b}$ occupe le rang $a+1+b(q+2)$. On voit alors facilement que deux éléments de P symétriques par rapport à la diagonale principale sont égaux : la matrice P est symétrique droite. Ces éléments étant réels, P est hermitique. Pour

que M^{-1} le soit, il faut et il suffit d'après (31) que la constante k soit imaginaire pure. Nous pouvons donc énoncer :

THÉORÈME 16. — *La condition d'hermiticité de* **M** *est satisfaite si la constante* k *est imaginaire pure.*

Il nous faut maintenant examiner si les valeurs propres de M^{-1} sont toutes de même signe.

Remarquons en premier lieu que d'après (31) toutes les valeurs propres de M^{-1} sont doubles, chaque valeur propre double étant égale au produit par la constante $\frac{(-1)^{q+1}ic}{b_0 k(q+1)}$ d'une valeur propre de **P**. Il faut et il suffit par conséquent que les valeurs propres de **P** soient toutes de même signe.

Dans le cas où $q = 0$, l'indice a prend les valeurs 0 et 1, l'indice b ne prend que la valeur 0, et d'après (32) :

$$\begin{cases} PU_{0,0} = U_{0,0} \\ PU_{1,0} = U_{1,0} \end{cases}$$

L'opérateur **P** a uniquement la valeur propre double 1. La condition posée est satisfaite (cas de Dirac).

Examinons maintenant le cas où q est $\geqslant 1$. L'indice a prend au moins les valeurs 0, 1, 2, l'indice b prend au moins les valeurs 0, 1. On a d'après (32) :

$$\begin{cases} PU_{0,0} = (q+1)U_{0,0} \\ PU_{0,1} = \sqrt{q(q+1)}U_{1,0} \\ PU_{1,0} = U_{1,0} + \sqrt{q(q+1)}U_{0,1} \end{cases}$$

On voit que dans les lignes (0,0), (0,1), (1,0) de la matrice **P**, il n'y a d'éléments non nuls que dans les colonnes (0,0), (0,1), (1,0) ; inversement, la matrice **P** étant symétrique droite, les seuls éléments non nuls de ces colonnes sont les éléments des lignes (0,0), (0,1), (1,0).

Opérons alors dans l'espace des $U_{a,b}$ une substitution linéaire équivalant à une permutation des composantes $U_{a,b}$, cette substitution étant telle que les nouvelles composantes soient classées dans l'ordre suivant :

(0,0), (0,1), (1,0), ordre arbitraire ensuite.

L'opérateur transformé de l'opérateur **P** aura la forme :

$$\left\| \begin{array}{ccc|ccc} q+1 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & 0 & \sqrt{q(q+1)} & 0 & 0 & \cdots \\ 0 & \sqrt{q(q+1)} & 1 & 0 & 0 & \cdots \\ \hline 0 & 0 & 0 & & & \\ 0 & 0 & 0 & & \Delta & \\ \cdot\;\cdot\;\cdot & \cdot\;\cdot\;\cdot & \cdot\;\cdot & & & \end{array} \right\|$$

Les valeurs propres de **P** sont les mêmes que celles de l'opérateur transformé; elles sont donc données par l'équation en λ :

$$\left\| \begin{array}{ccc|ccc} q+1-\lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & \dots \\ 0 & -\lambda & \sqrt{q(q+1)} & 0 & 0 & \dots \\ 0 & \sqrt{q(q+1)} & -\lambda & 0 & 0 & \dots \\ \hline 0 & 0 & 0 & & & \\ 0 & 0 & 0 & & \Delta - \lambda.1 & \\ \dots & \dots & \dots & & & \end{array} \right\| = 0$$

soit :

$$[q + 1 - \lambda][\lambda^2 - \lambda - q(q + 1)][f(\lambda)] = 0$$

Le second crochet donne deux valeurs propres de signes opposés. Par suite, dans le cas où $q \neq 0$, les valeurs propres de **P** ne sont pas toutes de même signe. On voit que l'on peut finalement énoncer :

THÉORÈME 17. — *Le seul cas où toutes les valeurs propres de* **M** *soient de même signe est le cas où* $q = 0$.

Ce cas est celui où la représentation du groupe complet de Lorentz associée au corpuscule est la représentation $\mathcal{D}_{(1/2,0)}$ (corpuscules de spin 1/2). Les équations (29) ont alors la forme suivante :

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{\partial U_{0,0}}{\partial ct} &= \left(\frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right) U_{1,0} - \frac{\partial}{\partial z} U_{0,0} + kV_{0,0} \\ \frac{\partial U_{1,0}}{\partial ct} &= \left(\frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right) U_{0,0} + \frac{\partial}{\partial z} U_{1,0} + kV_{1,0} \\ \frac{\partial V_{0,0}}{\partial ct} &= -\left(\frac{\partial}{\partial x} + i \frac{\partial}{\partial y} \right) V_{1,0} + \frac{\partial}{\partial z} V_{0,0} + kU_{0,0} \\ \frac{\partial V_{1,0}}{\partial ct} &= -\left(\frac{\partial}{\partial x} - i \frac{\partial}{\partial y} \right) V_{0,0} - \frac{\partial}{\partial z} V_{1,0} + kU_{1,0} \end{aligned} \right.$$

On pose :

$$\frac{i\hbar_0 k}{c} = m_0$$

d'où, d'après (31), l'opérateur **P** étant égal à l'unité :

$$\mathbf{M} = m_0 . 1 \qquad (33)$$

de sorte que m_0 est valeur propre unique de l'opérateur **M** : c'est la *masse* du corpuscule. Notons que m_0 est réel en vertu du théorème 16.

On a alors :

$$
(34)\left\{
\begin{aligned}
A_1 &= \begin{Vmatrix} 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{Vmatrix} \times \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{Vmatrix} = \alpha_1 \\
A_2 &= \begin{Vmatrix} 0 & i & 0 & 0 \\ -i & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} 0 & i \\ -i & 0 \end{Vmatrix} \times \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{Vmatrix} = \alpha_2 \\
A_3 &= \begin{Vmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{Vmatrix} = \begin{Vmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{Vmatrix} \times \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{Vmatrix} = \alpha_3 \\
C &= -\frac{im_0c}{\hbar_0} \begin{Vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{Vmatrix} = -\frac{im_0c}{\hbar_0}\, 1 \times \begin{Vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{Vmatrix} \\
&= -\frac{im_0c}{\hbar_0}\,\alpha_4
\end{aligned}
\right.
$$

Le corpuscule de masse nulle s'obtient d'après le théorème 13 en faisant tendre vers zéro le paramètre m_0.

D'autre part on a, d'après (20) et l'équation fondamentale (A, 3) :

$$
(35)\qquad \left\{
\begin{aligned}
T_{ij} &= 1/2\ \alpha_i\alpha_j \\
T_i &= -T_i^+ = -1/2\ \alpha_i \\
S_{sy} &= i\alpha_4
\end{aligned}
\right.
$$

Notons enfin que dans le système d'axes adopté l'opérateur G est égal (à une constante près) à la matrice unité, de sorte que ce système d'axes constitue l'un des systèmes privilégiés définis au paragraphe 4.

Les conditions qui précèdent définissent le *corpuscule de Dirac*. On peut finalement énoncer :

THÉORÈME 18. — *Tout corpuscule auquel est associée une représentation irréductible du groupe complet de Lorentz est un corpuscule de Dirac à masse réelle nulle ou non nulle.*

6. Cas des représentations réductibles. — Nous ne pouvons ici traiter ce cas de façon détaillée.

Nous avons étudié complètement le cas d'une représentation réductible se décomposant complètement en représentations irréductibles identiques, et montré que dans ce cas la solution la plus générale du problème est nécessairement somme directe de solutions du type de Dirac correspondant à diverses valeurs de la masse ; avec un

choix convenable des axes, une telle solution est définie par les opérateurs ci-dessous :

$$(36)\quad \left\{\begin{array}{l} A_i = \alpha_i \times 1 \qquad\qquad C = -\frac{ic}{b_0}\alpha_4 \times \Theta \\ \qquad\qquad M = 1 \times \Theta \\ T_{ij} = 1/2\alpha_i\alpha_j \times 1 \quad T_i = T_i^+ = -1/2\,\alpha_i \times 1 \\ \qquad\qquad S_{sy} = i\alpha_4 \times 1 \end{array}\right.$$

l'opérateur Θ étant de la forme :

$$\Theta = \left\| \begin{array}{ccc} m_{0,1} & 0 & \dots \\ 0 & m_{0,2} & \dots \\ . & . & . \; . \; . \end{array} \right\|$$

On voit que l'opérateur de masse **M** a un ensemble de valeurs propres $m_{0,1}$, $m_{0,2}$ ..., qui sont les différentes valeurs possibles de la masse.

Si à la suite d'une mesure effectuée à un instant initial t_0 on est conduit à attribuer à la masse à l'instant t_0 la valeur certaine $m_{0,i}$, elle garde ensuite cette valeur à tout instant et les prévisions évoluent comme pour un corpuscule de Dirac de masse $m_{0,i}$. Si on est seulement conduit à attribuer à l'instant t_0 aux diverses valeurs possibles $m_{0,i}$ les probabilités respectives $\mathfrak{p}_i$, ces probabilités se conservent ensuite dans le temps. Le cas considéré ne diffère donc de celui des corpuscules de Dirac que par le fait que l'observateur ignore la valeur de la masse du corpuscule et sait seulement que celle-ci appartient à un ensemble de valeurs possibles qui sont les valeurs propres de l'opérateur **M**. Nous disons que de tels corpuscules sont des *superpositions* de corpuscules de Dirac. Nous pouvons énoncer :

Théorème 19. — *Tout corpuscule auquel est associée une représentation du groupe complet de Lorentz complètement réductible en représentations irréductibles identiques est une superposition de corpuscules de Dirac à masses réelles.*

Nous appellerons encore de tels corpuscules *corpuscules de Dirac à masse multiple.*

Nous n'avons pas étudié complètement le cas où la représentation du groupe complet de Lorentz associée au corpuscule ne se décompose pas complètement en représentations irréductibles identiques. M. Robert Potier [1] a donné dans ce cas la forme générale de la solution du système des équations fondamentales. Il semble bien que les conditions de normation ne conduisent pas nécessairement à

[1] R. Potier. *C. R. Ac. Sc.*, **222** (1946), 638.

une décomposition complète en solutions du type de Dirac ; ce cas, dont l'intérêt semble d'ailleurs purement théorique, ne pourrait donc être éliminé que par un postulat.

7. Conclusion sur la théorie du corpuscule libre. — Nous avons réussi, en éliminant provisoirement par un postulat le cas des représentations réductibles ne se décomposant pas complètement en représentations irréductibles identiques — cas restant à étudier plus à fond —, à résoudre complètement le problème du corpuscule libre et à montrer que celui-ci est nécessairement un corpuscule de Dirac ou une superposition de corpuscules de Dirac.

Il s'agit, dans ce qui précède, de corpuscules $\mathcal{C}$ définis relativement à des procédés de morcellement $\mathfrak{M}$, étant admis que sont satisfaits d'une part les principes généraux de la théorie du morcellement, c'est-à-dire les postulats 1, 2, 3, et d'autre part les principes généraux de la théorie des corpuscules, c'est-à-dire les postulats 4 à 12.

Supposons maintenant que des procédés de morcellement $\mathfrak{M}'$ plus fins que les procédés $\mathfrak{M}$ permettent de distinguer dans un corpuscule de Dirac $\mathcal{C}$ des parties $\mathcal{C}'$ insécables pour les procédés $\mathfrak{M}'$; si nous supposons que tous les postulats précédents sont encore satisfaits pour les procédés $\mathfrak{M}'$ et les corpuscules $\mathcal{C}'$, ces derniers sont encore des corpuscules de Dirac ; quant au système physique $\mathcal{C}$ formé par les corpuscules $\mathcal{C}'$, ce n'est pas un corpuscule vis-à-vis des procédés de morcellement $\mathfrak{M}'$, mais il peut néanmoins être figuré globalement par un point dans l'espace représentatif d'un observateur, ce point étant celui qui représente $\mathcal{C}$ lorsque l'observateur se borne à considérer les procédés de morcellement $\mathfrak{M}$; ce point peut être par hypothèse décrit par une équation d'ondes du type de Dirac.

Or la théorie des systèmes de corpuscule que nous développerons plus loin permet d'établir qu'un système de corpuscules de Dirac ne peut pas être représenté par un point unique dont l'équation d'ondes soit encore du type de Dirac. Nous aboutissons donc à une contradiction et nous pouvons énoncer :

Théorème 20. — *Soient $\mathfrak{M}$ des procédés de morcellement satisfaisant aux principes généraux de la théorie du morcellement, et soit $\mathcal{C}$ un corpuscule défini relativement aux procédés $\mathfrak{M}$ et satisfaisant aux principes généraux de la théorie des corpuscules.*

Il n'existe pas de procédés de morcellement $\mathfrak{M}'$ plus fins que les procédés $\mathfrak{M}$ et satisfaisant aux principes généraux de la théorie du morcellement, qui permettent de distinguer dans $\mathcal{C}$ des parties $\mathcal{C}'$ insécables par les procédés $\mathfrak{M}'$ et satisfaisant aux principes généraux de la théorie des corpuscules.

Ce théorème nous permet d'arriver à la notion d'atomisme absolu, et d'énoncer le théorème suivant :

Théorème 21. — *Les corpuscules de Dirac à masse simple ou multiple sont des corpuscules élémentaires, et ce sont les seuls.*

Il existe donc en résumé deux sortes de corpuscules élémentaires :

a) Les corpuscules de Dirac (à masse simple) : à ce type appartient l'électron, et sans doute aussi le neutrino ;

b) Les corpuscules superpositions de corpuscules de Dirac, ou corpuscules de Dirac à masse multiple. Le cas le plus important est celui des corpuscules de masse double, l'opérateur $\mathbf{M}$ ayant deux valeurs propres $m_{0,1}$ et $m_{0,2}$: on a alors, d'après (36) :

$$(37)\quad \begin{cases} \mathrm{A}_i = \alpha_i \times \mathbf{1} \qquad \mathrm{C} = -\dfrac{ic}{\hbar_0}\alpha_4 \times \begin{Vmatrix} m_{0,1} & 0 \\ 0 & m_{0,2} \end{Vmatrix} \\ \mathbf{M} = \mathbf{1} \times \begin{Vmatrix} m_{0,1} & 0 \\ 0 & m_{0,2} \end{Vmatrix} \\ \mathrm{T}ij = 1/2\, \alpha_i\alpha_j \times \mathbf{1} \qquad \mathrm{T}_i = -\mathrm{T}_i^+ = -1/2\,\alpha_i \times \text{-} \\ \mathrm{S}_{sy} = i\alpha_4 \times \mathbf{1} \end{cases}$$

On voit que tout opérateur de l'anneau fondamental appartient à l'anneau produit de l'anneau des α par l'anneau complet de matrices de rang 2 auquel appartient l'opérateur $\begin{Vmatrix} m_{0,1} & 0 \\ 0 & m_{0,2} \end{Vmatrix}$. Cet anneau, ou *anneau de masse*, constitue un système hypercomplexe pour lequel on peut adopter comme générateurs les quatre matrices :

$$(38)\quad \mathbf{1} \qquad \tau_x = \begin{Vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{Vmatrix} \qquad \tau_y = \begin{Vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{Vmatrix} \qquad \tau_z = \begin{Vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{Vmatrix}$$

Toute matrice de l'anneau est de la forme $\lambda.\mathbf{1} + \mu\tau_x + \nu\tau_y + \rho\tau_z$ et on a en particulier :

$$\begin{Vmatrix} m_{0,1} & 0 \\ 0 & m_{0,2} \end{Vmatrix} = \mathrm{M}_0.\mathbf{1} + \mathrm{M}_1\tau_z$$

d'où :

$$(39)\qquad \mathbf{M} = \mathbf{1} \times [\mathrm{M}_0\ \mathbf{1} + \mathrm{M}_1\tau_z]$$

avec :

$$\mathrm{M}_0 = \frac{m_{0,1} + m_{0,2}}{2} \qquad \mathrm{M}_1 = \frac{m_{0,1} - m_{0,2}}{2}.$$

Nous admettons que le *nucléon*, particule constitutive des noyaux atomiques, peut être considéré comme un corpuscule de Dirac de masse double, superposition de deux corpuscules de Dirac de masse simple, le proton de masse $m_{0,1}$ et le neutron de masse $m_{0,2}$. Les opérateurs τ_x, τ_y, τ_z s'identifient tout naturellement avec les *opéra-*

teurs de spin isotopique introduits par M. Heisenberg ; on voit comment la considération de l'anneau de masse conduit à introduire automatiquement ces opérateurs.

Nous verrons plus loin quel parti l'on peut tirer de l'hypothèse qui précède.

DEUXIÈME PARTIE

THÉORIE DES SYSTÈMES DE CORPUSCULES ET DES INTERACTIONS

1. Théorie des prévisions pour un système de corpuscules. — Nous considérons ici un système physique S observé par l'ensemble $\mathcal{O}$ d'observateurs défini par le postulat 11 (Principe de relativité restreinte) et composé d'un certain nombre n de corpuscules de Dirac $S^{(p)}(p = 1, 2, \ldots, n)$ à masse simple ou multiple. Cet ensemble $\mathcal{O}$ d'observateurs cherche à calculer des prévisions pour le système S.

Nous n'étudierons que des systèmes de corpuscules pour lesquels on peut considérer une ordination, c'est-à-dire en principe des systèmes de corpuscules tous distincts ; lorsque nous considérerons des systèmes contenant des corpuscules identiques, nous ne tiendrons pas compte du fait que ceux-ci sont indiscernables en vertu du postulat 3 et qu'en toute rigueur notre méthode d'exposition aurait à être modifiée.

Notons tout de suite que la notion de mesure initiale soulève des difficultés. Si en effet nous cherchons à étendre au cas d'un système corpuscules le postulat 7 (Principe des conditions initiales en mécanique ondulatoire du corpuscule libre) nous devons supposer notamment qu'à l'instant initial l'observateur peut mesurer simultanément la position de tous les corpuscules du système. Or nous avons indiqué au paragraphe 1 de la Ire partie le schéma de mesure de la position d'un corpuscule par l'émission et la réception d'un signal lumineux : l'observateur est maître de choisir l'instant t_1 de l'émission mais non l'instant T qui définit l'instant de la mesure, celui-ci n'étant connu que comme résultat de la mesure elle-même. La mesure simultanée des positions de plusieurs corpuscules est donc une opération pratiquement impossible.

Il n'y a toutefois pas d'impossibilité théorique à ce que le cas d'une mesure simultanée des positions se trouve réalisé et nous pouvons par suite, pour nous permettre de développer la théorie, poser le postulat suivant :

Postulat 13 *(Principe des conditions initiales en mécanique ondulatoire des systèmes isolés de corpuscules). — Il est possible*

de faire pour tout instant des prévisions concernant l'état d'un système isolé de corpuscules si l'on a mesuré à l'instant initial la position et la grandeur Γ pour chacun des corpuscules du système.

La théorie des prévisions pour un système de n corpuscules se développe alors exactement de la même façon que pour un corpuscule unique ; en particulier la fonction f qui sert à calculer les prévisions est encore de la forme $|x|^k$ et le principe de décomposition spectrale est encore valable.

Nous admettrons un postulat généralisant le postulat 8 :

Postulat 14. — *Pour tout élément de prévision, la loi de probabilité relative aux positions des divers corpuscules du système lorsqu'on sait que la grandeur Γ a pour chacun d'eux une valeur déterminée est absolument continue.*

Considérons alors un système de n corpuscules ; si le corpuscule $S^{(p)}$ est une superposition de q_p corpuscules de Dirac, la grandeur $\Gamma^{(p)}$ afférente à ce corpuscule a $4q_p$ valeurs possibles $\gamma^{(p)}_{i_p}$; on démontre :

Théorème 22. — *Si l'on considère un système isolé de* n *corpuscules, chaque corpuscule* $S^{(p)}$ *étant superposition de* q_p *corpuscules de Dirac, les éléments de prévision pour ce système peuvent être identifiés à des fonctions à* $4\sum_p q_p$ *composantes* $\psi_{i_1, i_2, \ldots, i_n}$ ($i^p = 1, 2, \ldots, 4q_p$) *d'un ensemble de* n *points* $M^{(1)}, M^{(2)}, M^{(n)}$, et l'on a :

$$\mathfrak{p}(dM^{(1)}, dM^{(2)}, \ldots, dM^{(n)} ; \gamma^{(1)}_{i_1}, \gamma^{(2)}_{i_2}, \ldots, \gamma^{(n)}_{i_n})$$
$$= |\psi_{i_1, i_2, \ldots, i_n}(M^{(1)}, M^{(2)}, \ldots, M^{(n)})|^2 \, dM^{(1)} \, dM^{(2)} \ldots dM^{(n)}$$

L'identification permise par ce théorème étant faite, les éléments de prévision deviennent les *fonctions d'ondes* $\vec{\psi}$. L'espace vectoriel des fonctions d'ondes $\vec{\psi}$ est le produit des espaces vectoriels des fonctions d'ondes décrivant les corpuscules composants lorsqu'ils sont isolés.

La fonction d'ondes $\vec{\psi}$ doit évidemment être normée, ce qui conduit à la condition :

$$(40) \qquad \sum_{i_1, i_2, \ldots, i_n} \int_\Omega |\psi_{i_1, i_2, \ldots, i_n}(M^{(1)}, M^{(2)}, \ldots, M^{(n)})|^2 \, dM^{(1)} dM^{(2)} \ldots dM^{(n)} = 1$$

l'intégrale étant une intégrale multiple étendue à tout l'espace de chacun des points $M^{(1)}, M^{(2)}, \ldots, M^{(n)}$.

Il nous reste à préciser de quelle façon évoluent les prévisions pour le système S ; nous devons ici distinguer deux cas :

a) le cas où les prévisions relatives à chacun des corpuscules $S^{(p)}$ évoluent comme si tous ces corpuscules étaient libres : les corpuscules $S^{(p)}$ sont alors dits *indépendants*, et le système S est dit *formé de corpuscules indépendants* ;

b) le cas où les prévisions relatives à chacun des corpuscules $S^{(p)}$ n'évoluent pas de la même façon que si ces corpuscules étaient libres : les corpuscules $S^{(p)}$ sont alors dits *en interaction*, et le système S est dit *formé de corpuscules en interaction*.

Nous allons étudier en premier lieu le cas des systèmes formés de corpuscules indépendants, qui nous fournira les bases nécessaires pour l'étude des systèmes formés de corpuscules en interaction.

2. Systèmes isolés formés de corpuscules indépendants. — L'étude d'un système isolé formé de corpuscules indépendants est équivalente à celle de chacun des corpuscules constituants $S^{(p)}$ considérés comme libres ; chacun de ces corpuscules pouvant être décrit isolément par une fonction d'ondes $\vec{\psi}^{(p)}$, on démontre le théorème suivant :

Théorème 23. — *La fonction d'ondes $\vec{\psi}$ décrivant un système isolé de* n *corpuscules indépendants est le résultat de la composition des fonctions d'ondes $\vec{\psi}^{(p)}$ afférentes à chacun de ces corpuscules :*

$$\vec{\psi}(M^{(1)}, M^{(2)}, \ldots, M^{(n)}) = \vec{\psi}^{(1)}(M^{(1)}) \odot \vec{\psi}^{(2)}(M^{(2)}) \odot \ldots \odot \vec{\psi}^{(n)}(M^{(n)})$$

c'est-à-dire que l'on a :

$$\psi_{i_1, i_2, \ldots, i_n}(M^{(1)}, M^{(2)}, \ldots, M_{(n)}) = \psi_{i_1}^{(1)}(M^{(1)})\psi_{i_2}^{(2)}(M^{(2)}) \ldots \psi_{i_n}^{(n)}(M^{(n)})$$

Chacune des fonctions d'ondes $\vec{\psi}^{(p)}$ évolue en satisfaisant aux postulats 9 et 10 et à une équation différentielle de la forme (14) ; on démontre aisément qu'il en est de même de $\vec{\psi}$.

En employant les notations précisées au paragraphe 4 de la première partie, compte tenu du fait que l'espace des fonctions d'ondes $\vec{\psi}$ est le produit des espaces des diverses fonctions d'ondes $\vec{\psi}^{(p)}$, on démontre le théorème suivant, qui précise la forme de l'équation d'évolution de la fonction $\vec{\psi}$:

Théorème 24. — *La fonction d'ondes $\vec{\psi}$ d'un système isolé de corpuscules indépendants satisfait au principe général d'évolution et au principe de différentiabilité et par suite à une équation différentielle abstraite de la forme :*

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H}\psi$$

L'équation d'ondes (14) à laquelle satisfait le corpuscule $S^{(p)}$ *étant définie par l'opérateur* $\mathcal{H}^{(p)}$, *l'opérateur* $\mathcal{H}$ *a la forme :*

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{[1]} + \mathcal{H}^{[2]} + \ldots + \mathcal{H}^{[n]}$$

On démontre alors aisément le théorème suivant :

Théorème 25. — *Un système isolé de* n *corpuscules indépendants satisfait au principe de relativité restreinte.*

Il importe maintenant d'examiner si le principe de l'inertie est satisfait pour un système de n corpuscules indépendants. On constate facilement en premier lieu que l'opérateur $\mathcal{U}$ est linéaire et indifférent à un changement d'origine du temps et des variables spatiales. On trouve par ailleurs aisément la façon dont se transforment les fonctions d'ondes lors d'un changement de repère : pour le passage d'un observateur Ob_A à un observateur Ob_B, chaque fonction d'ondes $\psi^{(p)}$ se transforme par la formule (15), et par suite la fonction d'ondes ψ se transforme par :

$$\begin{aligned}\psi_B(M_B^{(1)}, M_B^{(2)}, \ldots, M_B^{(n)}, t_B) = {} & S_{AB}^{(1)}\psi_A^{(1)}[\mathfrak{T}_{AB}^{(M)}(M_B^{(1)}, t_B), \mathfrak{T}_{AB}^{(t)}(M_B^{(1)}, t_B)] \\ & \odot S_{AB}^{(2)}\psi_A^{(2)}[\mathfrak{T}_{AB}^{(M)}(M_B^{(2)}, t_B), \mathfrak{T}_{AB}^{(t)}(M_B^{(2)}, t_B)] \\ & \odot \ldots \odot S_{AB}^{(n)}\psi_A^{(n)}[\mathfrak{T}_{AB}^{(M)}(M_B^{(n)}, t_B), \mathfrak{T}_{AB}^{(t)}(M_B^{(n)}, t_B)]\end{aligned}$$

soit :

$$(41) \quad \begin{aligned}\psi_B(M_B^{(1)}, M_B^{(2)}, \ldots, M_B^{(n)}, t_B) = {} & S_{AB}\psi_A^{(1)}[\mathfrak{T}_{AB}^{(M)}(M_B^{(1)}, t_B), \mathfrak{T}_{AB}^{(t)}(M_B^{(1)}, t_B)] \\ & \odot \psi_A^{(2)}[\mathfrak{T}_{AB}^{(M)}(M_B^{(2)}, t_B), \mathfrak{T}_{AB}^{(t)}(M_B^{(2)}, t_B)] \\ & \odot \ldots \odot \psi_A^{(n)}[\mathfrak{T}_{AB}^{(M)}(M_B^{(n)}, t_B), \mathfrak{T}_{AB}^{(t)}(M_B^{(n)}, t_B)]\end{aligned}$$

avec :

$$S_{AB} = S_{AB}^{[1]} S_{AB}^{[2]} \ldots S_{AB}^{[n]}$$

C'est ici qu'il importe de remarquer que le postulat 6 n'est pas vérifié pour un système de n corpuscules : il est impossible de définir des formules de changement de coordonnées. Si un observateur Ob_A a mesuré simultanément, à un instant t_A de son horloge, la position de chacun des corpuscules $S^{(p)}$, il n'existe pas en général, pour un autre observateur Ob_B, un instant t_B auquel il connaisse la position de chacun des corpuscules $S^{(p)}$: l'observateur Ob_B connaîtra seulement à un certain instant $t_B^{(1)}$ la position du corpuscule $S^{(1)}$, à un instant $t_B^{(2)}$ la position du corpuscule $S^{(2)}$, ..., les instants $t_B^{(1)}, t_B^{(2)}, \ldots$, étant en général distincts.

La formule (41) présente une particularité qui est en liaison directe avec le fait que nous venons de signaler. On remarque en effet que dans le second membre de celle-ci la quantité sur laquelle

opère l'opérateur S_{AB} ne peut se déduire par un changement de coordonnées de la fonction d'ondes $\psi_A(M_A^{(1)}, M_A^{(2)}, \ldots, M_A^{(n)}, t_A)$, chaque fonction d'ondes $\psi_A^{(p)}$ devant faire l'objet d'un changement de variables propre défini par :

$$\left\{ \begin{aligned} M_A^{(p)} &= \mathfrak{T}_{AB}^{(M)}(M_B^{(p)}, t_B) \\ t_A &= \mathfrak{T}_{AB}^{(t)}(M_B^{(p)}, t_B) \end{aligned} \right. \tag{42}$$

On doit encore noter que dans le cas d'un corpuscule libre les composantes de la fonction vectorielle $\left(\frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}\right)\psi$ se transforment comme les composantes d'un tenseur, la substitution linéaire associée à un changement d'observateur $Ob_A \to Ob_B$ étant la substitution S_{AB}^{+}. Dans le cas d'un système de n corpuscules on a :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}\right)\psi &= \sum_p \left(\frac{\partial^{[p]}}{\partial t} - \mathcal{H}^{[p]}\right)\psi \\ &= \sum_p \left(\frac{\partial^{[p]}}{\partial t} - \mathcal{H}^{[p]}\right)\psi^{(1)} \odot \psi^{(2)} \odot \ldots \odot \psi^{(p)} \odot \ldots \odot \psi^{(n)} \end{aligned}$$

en posant :

$$\begin{aligned} &\frac{\partial^{[p]}}{\partial t}\psi^{(1)} \odot \psi^{(2)} \odot \ldots \odot \psi^{(p)} \odot \ldots \odot \psi^{(n)} \\ &\qquad = \psi^{(1)} \odot \psi^{(2)} \odot \ldots \odot \frac{\partial \psi^{[p]}}{\partial t} \odot \ldots \odot \psi^{(n)} \end{aligned}$$

Les composantes de :

$$\left(\frac{\partial^{[p]}}{\partial t} - \mathcal{H}^{[p]}\right)\psi = \psi^{(1)} \odot \ldots \odot \left(\frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}^{(p)}\right)\psi^{(p)} \odot \ldots \odot \psi^{(n)}$$

se transforment comme les composantes d'un tenseur, la substitution associée au changement de variables $Ob_A \to Ob_B$ étant la substitution $S_{AB}^{[1]} S_{AB}^{[2]} \ldots S_{AB}^{+[p]} \ldots S_{AB}^{[n]}$.

On voit que les composantes de $\left(\frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}\right)\psi$ sont les sommes des composantes de n tenseurs ne se transformant pas de la même manière ; ce ne sont pas les composantes d'un tenseur.

On peut résumer sous une forme symbolique la façon dont se transforme la fonction vectorielle $\left(\frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}\right)\psi$ en définissant un opérateur S_{AB}^{+} par :

$$S_{AB}^{+} = \prod_p \left[S_{AB}^{+}\right]^{[p]}$$

avec :

$\left[S_{AB}^{+}\right]^{(p)} = S_{AB}^{+(p)}$ si l'opérateur S_{AB}^{+} est appliqué à un opérateur Ω opérant sur la fonction d'ondes $\psi^{(p)}$;

$\left[S_{AB}^{+}\right]^{(p)} = S_{AB}^{(p)}$ si l'opérateur S_{AB}^{+} est appliqué à un opérateur Ω n'opérant pas sur la fonction d'ondes $\psi^{(p)}$, c'est-à-dire tel que :

$$\Omega\psi^{(1)} \odot \psi^{(2)} \odot \ldots \odot \psi^{(p)} \odot \ldots \odot \psi^{(n)} = \psi'^{(1)} \odot \ldots \odot \psi^{(p)} \odot \ldots \odot \psi'^{(n)}$$

On aura, d'après la définition ci-dessus :

$$\left(\frac{\partial^{[p]}}{\partial t_B} - \mathcal{H}_B^{[p]}\right)\psi_B = S_{AB}^{+}\left(\frac{\partial^{[p]}}{\partial t_A} - \mathcal{H}_A^{[p]}\right)\psi_A$$

les variables $M_A^{(p)}$, t_A étant exprimées en fonction des variables $M_B^{(p)}$, t_B, à l'aide des formules (42) ; par sommation sur l'indice p on obtient :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t_B} - \mathcal{H}_B\right)\psi_B = S_{AB}^{+}\left(\frac{\partial}{\partial t_A} - \mathcal{H}_A\right)\psi_A$$

Notons que si l'opérateur Ω intervenant dans la définition précédente peut être décomposé en une somme d'opérateurs Ω_h n'opérant que sur une seule fonction d'ondes $\psi^{(h)}$ (nous dirons que les opérateurs Ω_h sont *simples*), on doit poser :

$$S_{AB}^{+}\Omega = \sum_h S_{AB}^{+}\Omega_h$$

Il résulte de tout ce qui précède que le principe de l'inertie de la théorie du corpuscule libre ne peut être intégralement généralisé aux systèmes formés de corpuscules indépendants ; on peut seulement énoncer le théorème suivant :

Théorème 26. — 1. *L'opérateur d'évolution d'un système isolé de* n *corpuscules indépendants est un opérateur linéaire indifférent à un changement d'origine du temps et des variables spatiales.*

2. *Lorsque l'on passe d'un observateur* Ob_A *à un observateur* Ob_B, *la fonction d'ondes se transforme par la formule :*

$$\psi_B = S_{AB}\psi_A$$

les variables $M_A^{(p)}$, t_A *étant exprimées en fonction des variables* $M_B^{(p)}$, t_B *en appliquant à chaque fonction d'ondes* $\psi_A^{(p)}$ *les formules de changement de coordonnées valables pour un corpuscule libre, et l'opérateur* S_{AB} *étant de la forme :*

$$S_{AB} = \prod_p S_{AB}^{[p]}$$

3. *On peut définir un opérateur* S^+_{AB} *tel que l'on ait :*

$$\left(\frac{\partial}{\partial t_B} - \mathcal{H}_B\right)\psi_B = S^+_{AB}\left(\frac{\partial}{\partial t_A} - \mathcal{H}_A\right)\psi_A$$

les variables $M^{(p)}_A$, t_A *étant exprimées comme ci-dessus en fonction des variables* $M^{(p)}_B$, t_B. *L'opérateur* S^+_{AB}, *appliqué à un opérateur* Ω *non décomposable en une somme d'opérateurs simples, est défini par la formule :*

$$S^+_{AB} = \prod_p \left[S^+_{AB}\right]^{[p]}$$

avec :

$$\begin{cases} \left[S^+_{AB}\right]^{(p)} = S^{+(p)}_{AB} & \text{si } \Omega \text{ opère sur la fonction d'ondes } \psi^{(p)} \\ \left[S^+_{AB}\right]^{(p)} = S^{(p)}_{AB} & \text{si } \Omega \text{ n'opère pas sur la fonction d'ondes } \psi^{(p)} \end{cases}$$

Les opérateurs S^+_{AB} *forment un groupe isomorphe au groupe complet de Lorentz.*

Nous allons revenir en détail sur les propositions de ce théorème pour diverses transformations du groupe complet de Lorentz.

a) *Rotations d'espace.* — Dans le cas d'une rotation d'espace, la seconde des formules (42) s'écrit simplement :

$$t_A = t_B$$

et les formules (42) constituent alors des formules générales de changement de coordonnées.

On sait que l'on a pour une rotation d'espace :

$$S^{+(p)}_{AB} = S^{(p)}_{AB}$$

de sorte que l'on aura, quel que soit l'opérateur Ω :

$$S^+_{AB} = S_{AB} = \prod_p S^{[p]}_{AB} \tag{43}$$

Les opérateurs S^+_{AB} définissent alors des substitutions linéaires ; on aura en particulier, pour les rotations infinitésimales autour des trois axes de coordonnées :

$$S^+_{AB} = S_{AB} = 1 + \varepsilon_{ij} T_{ij} \tag{44}$$

avec :

$$T_{ij} = \sum_p T^{[p]}_i$$

b) *Symétrie.* — Dans le cas de la symétrie d'espace par rapport à l'origine des coordonnées les mêmes circonstances se présentent ; on a :

$$\text{(45)} \qquad S_{sy}^{+} = S_{sy} = \prod_p S_{sy}^{[p]}$$

c) *Transformations simples de Lorentz.* — Dans le cas d'une transformation simple de Lorentz parallèle à l'axe des x_i les formules (42) s'écrivent :

$$\text{(46)} \qquad \begin{cases} x_{i,A}^{(p)} = \frac{1}{\alpha}\left(x_{i,B}^{(p)} - vt_B\right) \\ x_{j,A}^{(p)} = x_{j,B}^{(p)} & j \neq i \qquad \alpha = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} \\ ct_A = \frac{1}{\alpha}\left(ct_B - \frac{v}{c} x_{i,B}^{(p)}\right) \end{cases}$$

Ces formules ne constituent pas des formules générales de changement de coordonnées et doivent être appliquées individuellement à chaque fonction d'ondes $\psi^{(p)}$.

Les opérateurs S_{AB}^{+} ne définissent pas des substitutions linéaires.

Dans le cas d'une transformation simple de Lorentz infinitésimale parallèle à l'axe des x_i, définie par les formules :

$$\text{(47)} \qquad \begin{cases} x_{i,A}^{(p)} = x_{i,B}^{(p)} - \varepsilon_i ct_B \\ x_{j,A}^{(p)} = x_{j,B}^{(p)} & j \neq i \\ ct_A = ct_B - \varepsilon_i x_{i,B}^{(p)} \end{cases}$$

on a :

$$\text{(48)} \qquad \begin{cases} S_{AB} = 1 + \varepsilon_i T_i \\ S_{AB}^{+} = 1 + \varepsilon_i T_i^{+} \end{cases}$$

avec :

$$\begin{cases} T_i = \sum_p T_i^{[p]} \\ T_i^{+} = \sum_p \left[T_i^{+}\right]^{[p]} \end{cases}$$

On a :

$$\left[T_i^{+}\right]^{(p)} = T_i^{+(p)} \quad \text{ou} \quad T_i^{(p)}$$
$$= \mp T_i^{(p)}$$

suivant que l'opérateur simple Ω auquel s'applique l'opérateur S_{AB}^{+} opère ou n'opère pas sur la fonction d'ondes $\psi^{(p)}$.

3. Systèmes isolés formés de corpuscules en interaction. — Pour un système isolé formé de corpuscules en interaction nous ignorons totalement *a priori* de quelle façon évoluent les prévisions et, comme dans la théorie du corpuscule libre, il nous faut poser des principes d'évolution ; ceux-ci seront énoncés par généralisation des résultats obtenus dans l'étude des systèmes formés de corpuscules indépendants.

a) *Existence d'une équation d'évolution.* — Généralisant le théorème 24, nous énoncerons les deux postulats suivants :

POSTULAT 15 *(Principe général d'évolution). — L'opérateur d'évolution* $\mathcal{U}(t, t_0)$ *d'un système isolé formé de corpuscules en interaction satisfait à l'équation fonctionnelle :*

$$\mathcal{U}(t, t_0) = \mathcal{U}(t, t_1)\, \mathcal{U}(t_1, t_0)$$

POSTULAT 16 *(Principe de différentiabilité). — L'opérateur d'évolution* $\mathcal{U}(t, t_0)$ *d'un système isolé formé de corpuscules en interaction est une fonction différentiable de* t.

On peut alors démontrer que l'opérateur d'évolution satisfait à une équation différentielle abstraite de la forme :

$$\frac{\partial \mathcal{U}}{\partial t} = \mathcal{H}\mathcal{U}$$

Les fonctions d'ondes satisfont à une équation de même forme :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \mathcal{H}\psi$$

qui est l'*équation d'ondes*. On posera :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^{[1]} + \mathcal{H}^{[2]} + \dots + \mathcal{H}^{[n]} + \mathcal{R}$$

et l'opérateur $\mathcal{R}$ n'est pas nul, sans quoi la forme de l'opérateur $\mathcal{H}$ caractériserait un système formé de corpuscules indépendants ; l'opérateur $\mathcal{R}$ traduit donc l'interaction entre les corpuscules constituant le système.

b) *Principe de relativité restreinte.* — La généralisation du théorème 25 nécessite des précautions ; si en effet nous adoptons le principe de relativité restreinte sous la forme du postulat 11, nous aurons à préciser de quelle façon on peut passer de la fonction d'ondes ψ_A d'un observateur Ob_A à la fonction d'ondes ψ_B d'un autre observateur Ob_B. Nous savons bien passer de ψ_A à ψ_B dans le cas d'un système formé de corpuscules indépendants, mais nous avons vu que l'on doit utiliser dans ce cas des changements de variables qui ne sont susceptibles de s'appliquer que parce que les fonctions d'ondes ont la forme particulière :

$$\psi = \psi^{(1)} \odot \psi^{(2)} \odot \dots \odot \psi^{(n)}$$

Dans le cas d'un système de corpuscules en interaction il n'en est plus ainsi et nous ne disposons d'aucune base pour affirmer que l'on peut effectivement déduire ψ_B de ψ_A. Il nous semble préférable de nous abstenir d'une telle affirmation, et d'énoncer le principe de relativité restreinte sous la forme restrictive suivante :

Postulat 17 *(Principe de relativité restreinte). — L'opérateur $\mathcal{H}$ a la même forme pour un ensemble $\mathcal{O}$ d'observateurs équivalents (au sens du paragraphe 1 de la Première partie) en mouvement rectiligne et uniforme par rapport au trièdre stellaire.*

Remarquons que cette propriété appartient à l'opérateur :

$$\mathcal{H}^{[1]} + \mathcal{H}^{[2]} + \ldots + \mathcal{H}^{[n]}$$

d'après le théorème 25 ; elle appartient donc aussi à l'opérateur $\mathcal{R}$.

c) *Principe de l'inertie et principe de superposition des interactions.* — Examinons maintenant dans quelle mesure on peut généraliser au cas d'un système isolé de corpuscules en interaction, le principe de l'inertie et plus précisément le théorème 26. La première partie de ce théorème ne soulève aucune difficulté. Par contre nous avons déjà indiqué que dans le cas présent nous ne savions plus passer d'une fonction d'ondes ψ_A à une fonction d'ondes ψ_B : les parties 2 et 3 du théorème 26 ne peuvent donc être conservées telles quelles.

Toutefois rien ne nous interdit de considérer ici des fonctions d'ondes ψ ayant la forme indiquée par le théorème 23 ; de telles fonctions d'ondes ne sauraient satisfaire à l'équation d'évolution du système, mais, par extension du théorème 26, nous pourrons définir comment se transforme une fonction ψ de cette forme et par suite aussi la fonction $\left(\frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}\right)\psi$; nous verrons que les conditions ainsi obtenues permettent de déterminer l'opérateur $\mathcal{R}$. Nous fixons ainsi la forme de l'opérateur $\mathcal{R}$ non pas en exprimant l'invariance de la forme de l'équation d'ondes — ce que nous ne pouvons faire puisque nous ne savons pas transformer les fonctions d'ondes sous leur forme générale — mais en exprimant que le premier membre de l'équation d'ondes se transforme d'une certaine façon pour les fonctions d'ondes particulières que nous savons transformer.

Nous énoncerons :

Postulat 18 *(Principe de l'inertie) :*

1. *L'opérateur d'évolution d'un système isolé formé de corpuscules en interaction est un opérateur linéaire indifférent à un changement d'origine du temps et des variables d'espace.*

2. *Si l'on considère une fonction d'ondes de la forme :*

$$\psi = \psi^{(1)}(M^{(1)}, t) \odot \psi^{(2)}(M^{(2)}, t) \odot \ldots \odot \psi^{(n)}(M^{(n)}, t)$$

et si l'on admet qu'une telle fonction se transforme pour un changement quelconque d'observateur de la même façon que dans le cas d'un système formé de corpuscules indépendants, la fonction vectorielle :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}\right)\psi$$

se transforme elle-même pour un changement quelconque d'observateur de la même façon que dans le cas d'un système formé de corpuscules indépendants.

Il résulte de la première partie de ce postulat que l'opérateur $\mathcal{H}$ est un opérateur linéaire indépendant du temps, et ne dépendant des variables spatiales que par l'intermédiaire des différences $x_i^{(p)} - x_i^{(q)}$ et des opérateurs de dérivation. Ces propriétés appartiennent à $\mathcal{H}^{[1]} + \mathcal{H}^{[2]} + \ldots + \mathcal{H}^{[n]}$ et par suite aussi à l'opérateur $\mathcal{R}$.

La deuxième partie du postulat définit la façon dont se transforme une fonction ψ de la forme indiquée ; en particulier les opérateurs T_{ij}, T_i, S_{sy} ont la même forme que dans le cas d'un système formé de corpuscules indépendants.

Elle donne en même temps le moyen de transformer la fonction vectorielle :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}\right)\psi = \left(\frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{H}^{[1]} - \mathcal{H}^{[2]} - \ldots - \mathcal{H}^{[n]} - \mathcal{R}\right)\psi$$

dans le cas où ψ est de la forme indiquée. On devra avoir, en vertu du théorème 26 et du postulat 18 :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t_B} - \mathcal{H}_B\right)\psi_B = \mathrm{S}_{AB}^{+}\left(\frac{\partial}{\partial t_A} - \mathcal{H}_A\right)\psi_A$$

l'opérateur S_{AB}^{+} ayant la signification précisée par ce théorème. Or, on a d'après celui-ci :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t_B} - \mathcal{H}_B^{[1]} - \mathcal{H}_B^{[2]} - \ldots - \mathcal{H}_B^{[n]}\right)\psi_B$$
$$= \mathrm{S}_{AB}^{+}\left(\frac{\partial}{\partial t_A} - \mathcal{H}_A^{[1]} - \mathcal{H}_A^{[2]} - \ldots - \mathcal{H}_A^{[n]}\right)\psi_A$$

d'où :

(49) $$\mathcal{R}_B\psi_B = \mathrm{S}_{AB}^{+}\mathcal{R}_A\psi_A$$

les variables $\mathrm{M}_A^{(p)}$, t_A étant exprimées en fonction des variables $\mathrm{M}_B^{(p)}$, t_B par l'intermédiaire des formules de changement de coordonnées valables pour un corpuscule libre.

Rappelons que $\mathcal{R}$ ne dépend que des différences $x_i^{(p)} - x_i^{(p)}$ et des opérateurs de dérivation $\frac{\partial}{\partial x_i^{(p)}}$, et non du temps. On note alors qu'en

fait $\mathcal{R}$ ne saurait dépendre d'un opérateur $\frac{\partial}{\partial x_i^{(p)}}$ car on a d'après les formules (47), pour une transformation simple de Lorentz infinitésimale parallèle à l'axe des x_i :

$$\frac{\partial}{\partial x_{i,\mathrm{A}}^{(p)}} = \frac{\partial}{\partial x_{i,\mathrm{B}}^{(p)}} + \varepsilon_i \frac{\partial^{[p]}}{\partial ct}_{\mathrm{B}}$$

Si donc $\mathcal{R}$ dépendait de $\frac{\partial}{\partial x_i^{(p)}}$, le vecteur $\mathcal{R}_\mathrm{A}\psi_\mathrm{A}$, exprimé en fonction des variables $\mathrm{M}_\mathrm{B}^{(p)}$, t_B, contiendrait un terme en $\frac{\partial^{[p]}\psi_\mathrm{A}}{\partial ct_\mathrm{B}}$ qui ne saurait être compensé par aucun autre terme ; dans ces conditions l'égalité (49) ne saurait être satisfaite.

$\mathcal{R}_\mathrm{A}$ ne dépend donc finalement que des différences $x_{i,\mathrm{A}}^{(p)} - x_{i,\mathrm{A}}^{(q)}$. Pour une transformation d'espace (t constant) ces différences se transforment exactement comme les $x_{i,\mathrm{A}}^{(p)}$ eux-mêmes et les formules de transformation forment un groupe. Pour une transformation simple de Lorentz on peut encore définir pour ces différences des formules de transformation ; on aura par exemple pour la transformation définie par les formules (46) :

$$\begin{cases} x_{i,\mathrm{A}}^{(p)} - x_{i,\mathrm{A}}^{(q)} = \frac{1}{\alpha}\left(x_{i,\mathrm{B}}^{(p)} - x_{i,\mathrm{B}}^{(q)}\right) \\ x_{j,\mathrm{A}}^{(p)} - x_{j,\mathrm{A}}^{(q)} = x_{j,\mathrm{B}}^{(p)} - x_{j,\mathrm{B}}^{(q)} \qquad j \neq i \end{cases}$$

mais les formules de transformation ne forment pas un groupe.

En résumé, on peut dans tous les cas exprimer $\mathcal{R}_\mathrm{A}\psi_\mathrm{A}$ en fonction des variables $\mathrm{M}_\mathrm{B}^{(p)}$, t_B, mais les formules de changement de coordonnées ne forment pas un groupe. Il nous reste à préciser comment doit être défini l'opérateur S_AB^+ dans la formule (49).

Pour les transformations d'espace l'opérateur S_AB^+ est défini sans ambiguïté par les formules (43) et (45). Pour une transformation simple de Lorentz S_AB^+ est défini d'après le théorème 26 par :

$$\mathrm{S}_\mathrm{AB}^+ = \prod_p \left[\mathrm{S}_\mathrm{AB}^+\right]^{[p]}$$

et la définition des opérateurs $\left[\mathrm{S}_\mathrm{AB}^+\right]^{(p)}$ dépend de l'opérateur auquel on applique l'opérateur S_AB^+. Il nous faut ici préciser certaines propriétés de l'opérateur $\mathcal{R}$. Nous énoncerons le postulat suivant, qui exprime que l'opérateur $\mathcal{R}$, traduisant l'interaction des corpuscules du système, ne contient aucun terme ne faisant intervenir qu'un seul corpuscule :

Postulat 19. — *L'opérateur $\mathcal{R}$ n'est pas décomposable en une*

somme d'opérateurs dont certains, appliqués à une fonction d'ondes de la forme :

$$\psi = \psi^{(1)}(M^{(1)}, t) \odot \psi^{(2)}(M^{(2)}, t) \odot \dots \odot \psi^{(n)}(M^{(n)}, t)$$

n'opéreraient que sur une seule fonction d'ondes $\psi^{(p)}$.

Nous énoncerons d'autre part le postulat suivant, généralisant un principe classique de Mécanique rationnelle :

Postulat 20 *(Principe de superposition des interactions). — L'opérateur* $\mathcal{R}$ *est la somme des opérateurs* $\mathcal{R}^{(p,q)}$ *afférents aux diverses paires* (p, q) *de corpuscules du système et traduisant l'interaction des corpuscules* $S^{(p)}$ *et* $S^{(q)}$ *considérés comme formant un système isolé.*

Montrons que ce principe est compatible avec les postulats 18 et 19. On voit en premier lieu que chaque opérateur $\mathcal{R}^{(p,q)}$ étant supposé satisfaire à la première partie du postulat 18 et au postulat 19, un opérateur $\mathcal{R}$ de la forme indiquée y satisfait aussi. Reste à démontrer que si chaque opérateur $\mathcal{R}^{(p,q)}$ satisfait à la deuxième partie du postulat 18, — qui se résume, comme nous l'avons vu, dans la formule (49), — l'opérateur $\mathcal{R}$ satisfait aussi à cette formule.

Considérons l'opérateur $\mathcal{R}^{(1,2)}$ afférent à la paire de corpuscules (1, 2). On aura d'après (49), pour un changement d'observateur $Ob_A \rightarrow Ob_B$:

$$\mathcal{R}_B^{(1,2)} \psi_B^{(1)} \odot \psi_B^{(2)} = \left[S_{AB}^{+}\right]^{[1]} \left[S_{AB}^{+}\right]^{[2]} \mathcal{R}_A^{(1,2)} \psi_A^{(1)} \odot \psi_A^{(2)}$$

On aura d'autre part, pour une fonction d'ondes $\psi^{(p)}$ $(p \neq 1, 2)$:

$$\psi_B^{(p)} = S_{AB}^{(p)} \psi_A^{(p)}$$

d'où :

$$\text{(50)} \quad \mathcal{R}_B^{(1,2)} \psi_B^{(1)} \odot \psi_B^{(2)} \odot \psi_B^{(3)} \odot \dots \odot \psi_B^{(n)}$$
$$= \left[S_{AB}^{+}\right]^{[1]} \left[S_{AB}^{+}\right]^{[2]} S_{AB}^{[3]} \dots S_{AB}^{[n]} \mathcal{R}_A^{(1,2)} \psi_A^{(1)} \odot \psi_A^{(2)} \odot \psi_A^{(3)} \odot \dots \odot \psi_A^{(n)}$$

Or on a :

$$S_{AB}^{[p]} \mathcal{R}_A^{(1,2)} = \left[S_{AB}^{+}\right]^{[p]} \mathcal{R}_A^{(1,2)} \qquad (p \neq 1, 2)$$

en vertu de la définition des opérateurs $\left[S_{AB}^{+}\right]^{[p]}$ donnée par le théorème 26, $\mathcal{R}_A^{(1,2)}$ n'opérant pas sur les fonctions $\psi^{(p)}$ $(p \neq 1, 2)$.

On a par suite, d'après (50):

$$\left[S_{AB}^{+}\right]^{[1]} \left[S_{AB}^{+}\right]^{[2]} S_{AB}^{[3]} \dots S_{AB}^{[n]} = \left[S_{AB}^{+}\right]^{[1]} \left[S_{AB}^{+}\right]^{[2]} \left[S_{AB}^{+}\right]^{[3]} \dots \left[S_{AB}^{+}\right]^{[n]} = S_{AB}^{+}$$

d'où, pour une fonction d'ondes de la forme indiquée :

$$\mathcal{R}_B^{(1,2)} \psi_B = S_{AB}^{+} \mathcal{R}_A^{(1,2)} \psi_A$$

Cette formule étant valable pour une paire quelconque de corpuscules, on en déduit par sommation, pour un opérateur $\mathcal{R}$ de la forme indiquée par le postulat (20) :

$$\mathcal{R}_B\psi_B = S^+_{AB}\mathcal{R}_A\psi_A$$

Un opérateur $\mathcal{R}$ de la forme indiquée satisfait donc bien à la formule (49), ce qui achève de démontrer la compatibilité du postulat 20 avec les postulats 18 et 19.

Le postulat 20 ramène le problème de la détermination de l'opérateur $\mathcal{R}$ afférent à un système de n corpuscules à la détermination de cet opérateur pour un système de deux corpuscules ; nous examinerons ce problème au paragraphe suivant.

d) *Conditions de normation.* — Il nous reste à montrer comment les considérations relatives à la normation de la fonction d'ondes que nous avons développées pour un corpuscule libre au paragraphe 4 de la Première partie peuvent s'étendre au cas d'un système isolé de n corpuscules.

Nous adopterons constamment dans la suite, dans l'espace vectoriel afférent à chaque corpuscule, un système d'axes privilégié défini au paragraphe 4 de la Première partie, à savoir celui dans lequel sont définies les solutions (34) et (36) pour les corpuscules de Dirac de masse simple ou multiple. La condition de normation de la fonction d'ondes ψ décrivant le système de corpuscules s'exprime alors sous la forme (40).

La condition de normation doit se conserver au cours du temps pour un observateur donné. On en déduit, comme pour un corpuscule libre, que l'opérateur $\mathcal{H}$ doit être antihermitique. Cette condition étant satisfaite par l'opérateur $\mathcal{H}^{[1]} + \mathcal{H}^{[2]} + \ldots + \mathcal{H}^{[n]}$, doit l'être aussi pour l'opérateur $\mathcal{R}$. On posera :

$$\mathbf{H} = -ik_0\mathcal{H} \qquad \mathbf{R} = -ik_0\mathcal{R}$$

d'où l'on déduit :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}^{[1]} + \mathbf{H}^{[2]} + \ldots + \mathbf{H}^{[n]} + \mathbf{R}$$

Les opérateurs **H** et **R** sont hermitiques et permettent de définir des grandeurs physiques au sens élargi. L'opérateur **H**, ou *hamiltonien*, définit l'*énergie du système* ; l'opérateur **R**, ou *opérateur d'interaction*, définit l'*énergie d'interaction*. On voit, d'après la formule qui précède, que l'énergie du système est la somme des énergies des corpuscules constituants et de l'énergie d'interaction ; d'autre part, d'après le postulat 20, l'énergie d'interaction est la somme des énergies d'interaction des divers corpuscules du système pris deux à deux.

D'après les définitions qui précèdent, nous pouvons énoncer sous la forme suivante la condition de normation trouvée :

THÉORÈME 27. — *L'opérateur d'interaction d'un système isolé de corpuscules est hermitique.*

Nous considérerons dans la suite, au lieu des opérateurs $\mathcal{R}$, les opérateurs d'interaction R qui leur sont proportionnels.

Envisageons maintenant un changement d'observateur $Ob_A \rightarrow Ob_B$. Nous ne pouvons, comme dans le cas d'un corpuscule libre, tenir compte en toute généralité de la condition de conservation de la normation de la fonction d'ondes, car nous ne savons transformer les fonctions d'ondes que dans le cas des transformations d'espace (t constant). On démontre que la considération de ces transformations n'introduit aucune condition nouvelle.

4. Détermination de l'opérateur d'interaction pour un système de deux corpuscules. — D'après les résultats du paragraphe précédent, l'opérateur d'interaction d'un système de deux corpuscules est un opérateur hermitique fonction uniquement des différences $x_i^{(1)} - x_i^{(2)}$; lors d'un changement d'observateur, on a pour une fonction d'ondes de la forme $\psi^{(1)} \odot \psi^{(2)}$:

$$R_B \psi_B = S_{AB}^{+} R_A \psi_A$$

On a d'ailleurs, d'après le théorème (26) :

$$S_{AB}^{+} = \left[S_{AB}^{+} \right]^{[1]} \left[S_{AB}^{+} \right]^{[2]} = S_{AB}^{+[1]} S_{AB}^{+[2]}$$

car d'après le postulat 19 l'opérateur R, qui opère effectivement sur les fonctions d'ondes $\psi^{(1)}$ et $\psi^{(2)}$, n'est pas décomposable en une somme de termes dont certains opéreraient seulement sur $\psi^{(1)}$ ou sur $\psi^{(2)}$.

On a d'autre part :

$$\psi_B = S_{AB} \psi_A$$

d'où, la fonction ψ_A étant quelconque :

$$S_{AB}^{+} R_A = R_B S_{AB} \tag{51}$$

Nous énoncerons :

THÉORÈME 28. — *L'opérateur d'interaction* R *d'un système de deux corpuscules est un opérateur linéaire hermitique indépendant du temps, ne dépendant des variables d'espace que par l'intermédiaire des différences* $x_i^{(1)} - x_i^{(2)}$, *et satisfait à la condition d'invariance :*

$$S_{AB}^{+} R_A = R_B S_{AB}$$

les variables $x_{i,A}^{(1)}$, $x_{i,A}^{(2)}$ *étant exprimées en fonction des variables*

$x^{(1)}_{i,B}$, $x^{(2)}_{i,B}$ *par les formules de changement de coordonnées* (42), *et les opérateurs* S^{+}_{AB} *et* S_{AB} *étant de la forme :*

$$\begin{cases} S^{+}_{AB} = S^{+[1]}_{AB} S^{+[2]}_{AB} \\ S_{AB} = S^{[1]}_{AB} S^{[2]}_{AB} \end{cases}$$

Nous devons rappeler que les formules de transformation de coordonnées applicables aux différences $x^{(1)}_i - x^{(2)}_i$ ne forment pas un groupe et qu'en conséquence il n'est pas suffisant de tenir compte de la condition d'invariance posée par le théorème 28 pour les transformations élémentaires du groupe complet de Lorentz.

Nous commencerons par considérer les transformations élémentaires du groupe propre :

a) Pour une transformation simple de Lorentz infinitésimale définie par les formules (47), on a :

$$x^{(1)}_{k,A} - x^{(2)}_{k,A} = x^{(1)}_{k,B} - x^{(2)}_{k,B}$$

d'où :

$$R_A = R_B$$

et la condition (51) s'écrit, d'après (48) :

$$T^{+}_i R_B - R_B T_i = 0$$

avec :

$$\begin{aligned} T^{+}_i &= T^{+[1]}_i + T^{+[2]}_i \\ &= - T^{[1]}_i - T^{[2]}_i \\ &= - T_i \end{aligned}$$

d'où finalement :

$$T_i R_B + R_B T_i = 0 \tag{52}$$

b) Pour une rotation infinitésimale autour de l'axe des x_k, l'équation (51) s'écrira, vu (44) :

$$\varepsilon_{ij}(T_{ij} R_B - R_B T_{ij}) = R_B - R_A \tag{53}$$

Notons que les relations structurales (B) de la première partie sont valables pour la représentation du groupe complet de Lorentz définie par les opérateurs S_{AB} ; tenons compte en particulier de l'équation (B, 2) : d'après (52), R_B anticommute avec chacun des T^i ; cet opérateur commute par suite avec T^{ij}, de sorte que l'équation (53) s'écrit :

$$R_B = R_A$$

L'opérateur R est donc invariant pour les changements de variables

associés aux rotations infinitésimales ; comme les changements de variables associés aux rotations forment un groupe, R est invariant pour le changement de variables associé à une rotation quelconque et ne dépend par suite que de la distance r des deux corpuscules.

D'après ce qui précède, cet opérateur $R(r)$ est invariant pour toute transformation élémentaire $Ob_A \rightarrow Ob_B$ du groupe propre et satisfait par suite d'après (51), pour une telle transformation, à la relation :

$$S^+_{AB}R = RS_{AB} \tag{54}$$

Comme les opérateurs S^+_{AB} et S_{AB} associés aux transformations du groupe propre de Lorentz forment deux groupes isomorphes à ce groupe, l'équation (54) est satisfaite pour toute transformation finie du groupe propre. On a par suite, d'après (51) :

$$S^+_{AB}(R_A - R_B) = 0$$

soit, l'opérateur S^+_{AB} admettant un inverse :

$$R_A - R_B = 0$$

L'opérateur R est donc invariant pour un changement de variables quelconque du groupe propre.

Nous avons vu que R ne dépendait que de la distance r des deux corpuscules ; nous admettrons :

Postulat 21. — *L'opérateur d'interaction* R *d'un système de deux corpuscules tend vers zéro lorsque la distance* r *des deux corpuscules tend vers l'infini.*

On montre alors aisément que l'opérateur R est nécessairement de la forme :

$$R = \delta(r)F \qquad \text{avec } \delta(r) = 1 \text{ si } r = 0, \quad = 0 \text{ si } r \neq 0 \tag{55}$$

et l'opérateur F est assujetti à la seule condition (52).

Nous avons considéré jusqu'à présent les seules transformations du groupe propre de Lorentz ; d'après la forme (55) de R, cet opérateur est invariant pour le changement de variables associé à un retournement quelconque, de sorte que pour un retournement l'équation (51) se ramène encore à la forme (54), soit :

$$S^+_{AB}F = FS_{AB}$$

Les opérateurs S^+_{AB} et S_{AB} associés aux transformations du groupe complet de Lorentz formant deux groupes isomorphes à ce groupe, il suffit de tenir compte de l'équation ci-dessus pour les transformations élémentaires du groupe complet. Nous en avons déjà tenu compte pour les transformations élémentaires du groupe propre ; il

nous reste à considérer la symétrie d'espace, qui d'après (45) conduit à la relation :

$$S_{sy}F - FS_{sy} = 0$$

Nous pouvons finalement énoncer le théorème suivant :

THÉORÈME 29. — *L'opérateur d'interaction* R *d'un système de deux corpuscules est de la forme :*

$$R = \delta(r)F$$

F *étant un opérateur linéaire et hermitique indépendant des variables et satisfaisant aux deux conditions :*

$$\begin{cases} T_iF + FT_i = 0 \\ S_{sy}F - FS_{sy} = 0 \end{cases}$$

Nous verrons dans le paragraphe suivant comment les équations ci-dessus permettent de déterminer la forme de l'opérateur F. Nous remarquons que l'opérateur R ne dépend de la distance que par la fonction $\delta(r)$ qui figure en facteur dans son expression ; R n'est donc différent de zéro que lorsque $r = 0$, c'est-à-dire lorsque les deux corpuscules sont au même point de l'espace. Les seules formes d'interaction que la théorie nous permet de prévoir sont donc les interactions de contact, à l'exclusion des actions à distance.

Rappelons à ce sujet que M. Destouches [1] a traité la théorie des systèmes de corpuscules suivant une méthode différente de la nôtre : il démontre que l'on peut trouver pour un système de corpuscules indépendants des formules générales de transformations de coordonnées contenant des opérateurs, et admet que ces formules s'appliquent encore au cas d'un système formé de corpuscules en interaction. Le postulat 20 (principe de superposition des interactions) n'est pas compatible avec cette théorie et l'on peut seulement admettre que l'opérateur $\mathcal{R}$ est la somme des opérateurs $\mathcal{R}^{(p,q)}$ affectés de certains coefficients qui sont des opérateurs. Nous avons été amené à modifier cette méthode pour l'amener à la forme sous laquelle nous l'exposons ici, certains points de celle-ci ne nous paraissant pas satisfaisants. Toutefois cette méthode conduisait elle aussi à rejeter les interactions à distance.

Par contre M. Slansky [2], en modifiant les formules de transformation de coordonnées de M. Destouches, a obtenu une forme de l'opérateur R permettant d'envisager des interactions à distance.

Nous devons rappeler ici que nous avons basé (Première par-

(1) J. L. DESTOUCHES. *Principes fondamentaux de Physique théorique*, **3**, ch. IV, § 2. Hermann, Paris (1942).

(2) S. SLANSKY. *C. R. Ac. Sc.*, **217** (1943), 423. — J. L. DESTOUCHES et S. SLANSKY. *C. R. Ac. Sc.*, **217** (1943), 472.

tie, § 1) la théorie de la mesure des distances sur la théorie des signaux : nous avons admis :

a) Que tout observateur pouvait émettre des signaux lumineux instantanés, c'est-à-dire attacher à leur émission une date bien déterminée, et également attacher une date déterminée à la réception des signaux instantanés émis par les autres observateurs ;

b) Que tout corpuscule non neutre par rapport aux signaux était un système simplement réfléchissant (postulat 4), c'est-à-dire qu'un signal lumineux instantané émis par un observateur était, après réflexion par le corpuscule, reçu par l'observateur à un instant bien déterminé.

Ceci nous a permis, compte tenu de la convention de la relativité restreinte, de définir la distance d'un corpuscule à un observateur par la première des relations (1).

Le postulat 5 définit l'orientation d'un corpuscule, et la distance de deux corpuscules à un instant donné s'obtient alors par les formules de la géométrie euclidienne en fonction de leurs distances à l'observateur et de leurs orientations à cet instant.

Or nous savons que la lumière est formée de particules (photons) se propageant précisément à la vitesse c (particules dont nous reparlerons plus loin). Si nous admettons la possibilité d'actions à distance entre deux corpuscules, nous serons conduits à admettre également la possibilité d'actions à distance entre un photon et un corpuscule : il en résulte qu'un signal instantané émis par un observateur subira une diffusion et non une simple réflexion par le corpuscule, et par suite ne reviendra pas à l'observateur à un instant déterminé. Nous voyons donc que les postulats placés à la base de notre théorie éliminent *a priori* la possibilité d'actions à distance.

Nous devons toutefois remarquer que ces postulats ne rendent compte que schématiquement de la réalité, du fait qu'il est impossible d'émettre des signaux instantanés. Nous pouvons donc élargir la théorie en admettant qu'un observateur peut émettre des signaux lumineux dont la date d'émission est déterminée avec une approximation τ; nous définirons alors un système simplement réfléchissant comme un système tel qu'un signal émis par un observateur à un instant t_1 (à l'approximation τ) et réfléchi par le système revienne à l'observateur à un instant t_2 déterminé à l'approximation τ.

Les relations (1) conduisent alors à la conclusion que l'instant T est déterminé avec une approximation τ, et la distance R avec une approximation :

$$a = c\tau \tag{56}$$

On doit admettre également que le postulat 5 est trop schématique et que l'orientation d'un corpuscule ne peut être connue qu'avec une

certaine approximation. On peut résumer les considérations qui précèdent par le postulat suivant :

Postulat 22. — *La mesure simultanée de la distance et de l'orientation d'un corpuscule est entachée d'une certaine incertitude qui fait que l'instant de la mesure n'est déterminable qu'avec une approximation* τ *et que le corpuscule n'est localisable qu'à l'intérieur d'un certain domaine d'espace assimilable à une sphère de rayon* $a = c\tau$.

Le postulat précédent pourrait sembler en contradiction avec le postulat 6, autrement dit avec les exigences relativistes, du fait que par une transformation de Lorentz une sphère de rayon a est transformée en un ellipsoïde de révolution de demi-petit axe $a\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}$; mais il importe de remarquer que le mouvement relatif de deux observateurs Ob_A et Ob_B est affecté de la même incertitude que le mouvement d'un corpuscule par rapport à un observateur; chaque observateur ne peut être localisé par l'autre qu'à l'intérieur d'une sphère de rayon a ; il en résulte que si Ob_A a effectué la mesure de la position du corpuscule, celui-ci ne peut en tout état de cause être localisé par Ob_B qu'à l'intérieur d'une sphère de rayon a.

Le postulat 22 n'est donc pas en contradiction avec les exigences relativistes parce qu'on a dépassé les limites du champ d'application de la relativité. Il permet de définir pour tout corpuscule une longueur universelle a qui définit son *rayon*. D'après la relation (56) tous les corpuscules auraient le même rayon, celui-ci étant lié à l'existence d'une période minima τ (ou d'une fréquence maxima $\nu = \frac{1}{\tau}$) pour les ondes lumineuses ; en admettant le chiffre classique pour l'électron : $a \# 10^{-13}$ cm., on tire de (56) :

$$\nu \# 3 \,.\, 10^{23}$$

correspondant pour le photon à une énergie $W \# 2 . 10^{-3}$ ergs $\# 1.000$ M. e. v., c'est-à-dire à une masse de l'ordre de l'unité de masse nucléaire, résultat assez remarquable.

Si nous revenons à la théorie des interactions, nous devons admettre que nous n'avons pas le droit d'envisager deux corpuscules à une distance mutuelle inférieure à a, et qu'en conséquence nous devons substituer à nos interactions de contact des interactions s'exerçant à une distance maxima de l'ordre de a, sans d'ailleurs qu'il s'attache aucun sens à déterminer la forme du potentiel d'interaction pour des distances inférieures à a.

5. **Forme de l'opérateur R.** — Nous allons déterminer l'opérateur R, par application du théorème 29, dans le cas des systèmes formés de corpuscules de Dirac et de corpuscules de masse double.

a) *Interaction de deux corpuscules de Dirac.* — On trouve aisément la forme la plus générale de la matrice satisfaisant aux conditions du théorème 29, avec, d'après (35), (45) et (48) :

$$\left\{\begin{array}{l} T_i = T_i^{[1]} + T_i^{[2]} = -\frac{1}{2}(\alpha_i^{[1]} + \alpha_i^{[2]}) \\ S_{sy} = S_{sy}^{[1]} S_{sy}^{[2]} = -\alpha_4^{[1]}\alpha_4^{[2]}. \end{array}\right.$$

On obtient l'expression suivante de **R** :

(57) $$R = \delta(r)\Big[A\Big(1 + \frac{1}{c^2}\vec{v}^{[1]}.\vec{v}^{[2]}\Big) + B\alpha_4^{[1]}\alpha_4^{[2]} + C\alpha_5^{[1]}\alpha_5^{[2]} + D(\vec{M}^{[1]}.\vec{M}^{[2]} - \vec{P}^{[1]}.\vec{P}^{[2]}) + E\Big(\vec{S}^{[1]}.\vec{S}^{[2]} - S_4^{[1]}S_4^{[2]}\Big)\Big]$$

A, B, C, D, E étant cinq constantes réelles arbitraires, et les notations classiques suivantes étant adoptées :

— l'opérateur $v_i = -c\alpha_i$ est considéré comme la $i^{\text{ème}}$ coordonnée d'un opérateur vectoriel $\vec{v}$ définissant la *vitesse* du corpuscule,

— l'opérateur α_5 est défini par r :

$$\alpha_5 = \alpha_1\alpha_2\alpha_3\alpha_4$$

— l'opérateur $M_i = \frac{eh_0}{2m_0c} i\alpha_j\alpha_k\alpha_4$ est considéré comme la $i^{\text{ème}}$ coordonnée d'un opérateur vectoriel $\vec{M}$ définissant le *moment magnétique* du corpuscule,

— l'opérateur $P_i = \frac{eh_0}{2m_0c} i\alpha_i\alpha_4$ est considéré comme la $i^{\text{ème}}$ coordonnée d'un opérateur vectoriel $\vec{P}$ définissant le *moment électrique* du corpuscule,

— l'opérateur $S_i = \frac{h_0}{2} i\alpha_j\alpha_k$ est considéré comme la $i^{\text{ème}}$ coordonnée d'un opérateur vectoriel $\vec{S}$ définissant le *moment de rotation propre* ou *spin* du corpuscule,

— enfin l'opérateur $S_4 = \frac{h_0}{2} i\alpha_1\alpha_2\alpha_3$ est la quatrième composante d'un opérateur vectoriel d'espace-temps dont les S_i sont les trois premières composantes.

On voit que dans **R** le terme en A traduit une interaction des types électrostatique et électromagnétique, le terme en D traduit l'interaction des moments magnétiques et celle des moments électriques, le terme en E traduit celle des spins. La formule (57) est voisine de celle qu'avait obtenue dans sa théorie M. Destouches (¹), avec cette différence qu'elle contient cinq constantes arbitraires au lieu d'une seule.

On peut chercher une expression simplifiée de l'opérateur **R**

(¹) J.-L. Destouches. *Journal de Physique* [7], 8, n° 6, juin 1937, 251.

valable à l'approximation newtonienne, c'est-à-dire en se ramenant à une fonction d'ondes à deux composantes. On obtient une expression de la forme :

$$\mathrm{R} = \delta(r)[\mathrm{L}.\mathbf{1} + \mathrm{M}\overrightarrow{\mathrm{S}}^{[1]}.\overrightarrow{\mathrm{S}}^{[2]}]$$

On peut donc dire qu'à l'approximation newtonienne ne subsistent qu'une interaction du type électrostatique et une interaction de spins. Nous énoncerons :

Théorème 30. — *L'opérateur d'interaction d'un système de deux corpuscules de Dirac est de la forme :*

$$\mathrm{R} = \delta(r)\Big[\mathrm{A}\Big(\mathbf{1} + \frac{1}{c^2}\overrightarrow{\mathrm{v}}^{[1]}.\overrightarrow{\mathrm{v}}^{[2]}\Big) + \mathrm{B}\alpha_4^{[1]}\alpha_4^{[2]} + c\alpha_5^{[1]}\alpha_5^{[2]}$$
$$+ \mathrm{D}(\overrightarrow{\mathrm{M}}^{[1]}.\overrightarrow{\mathrm{M}}^{[2]} - \overrightarrow{\mathrm{P}}^{[1]}.\overrightarrow{\mathrm{P}}^{[2]}) + \mathrm{E}(\overrightarrow{\mathrm{S}}^{[1]}.\overrightarrow{\mathrm{S}}^{[2]} - \mathrm{S}_4^{[1]}\mathrm{S}_4^{[2]}\Big]$$

ou, à l'approximation newtonienne :

$$\mathrm{R} = \delta(r)[\mathrm{L}.\mathbf{1} + \mathrm{M}\overrightarrow{\mathrm{S}}^{[1]}.\overrightarrow{\mathrm{S}}^{[2]}]$$

A, B, C, D, E, L, M étant des constantes réelles.

b) *Interaction d'un corpuscule de Dirac et d'un corpuscule de masse double.* — Les opérateurs T_i et S_{sy} afférents à un corpuscule de masse double sont donnés par les formules (37) : ils ont la même forme que les opérateurs afférents à un corpuscule de Dirac, à cela près qu'ils sont multipliés par la matrice unité de l'anneau de masse.

Il en résulte que l'opérateur d'interaction d'un corpuscule de Dirac et d'un corpuscule de masse double aura encore la forme (57), les quantités A, B, C, D, E n'étant plus des constantes mais des opérateurs de l'anneau de masse du corpuscule de masse double ; la forme la plus générale de ces opérateurs est :

$$\lambda.\mathbf{1} + \mu\tau_x + \nu\tau_y + \rho\tau_z$$

τ_x, τ_y, τ_z étant les opérateurs de spin isotopique définis par les formules (38) ; toutes les constantes λ, μ, ν, ρ sont réelles en vertu du théorème 27.

Les considérations qui précèdent ne permettent pas de préciser davantage la forme de R ; toutefois il semble bien que pour tout système physique formé d'électrons et de nucléons, *à l'exclusion de tous autres corpuscules*, on soit en droit d'admettre que la masse totale du système, définie par l'opérateur somme des opérateurs de masse des divers corpuscules constituants, se conserve ; nous énoncerons :

Postulat 23 *(Principe de conservation de la masse). — Dans un système ne contenant que des électrons et des nucléons, la masse totale du système, définie par l'opérateur :*

$$\mathbf{M} = \sum_p \mathbf{M}^{[p]}$$

est une intégrale première.

Il résulte alors des expressions des opérateurs de masse des corpuscules de Dirac et des corpuscules de masse double, données par les formules (33) et (39), que la grandeur physique définie par l'opérateur $\sum_p \tau_z^{[p]}$ est elle-même une intégrale première ; cet opérateur peut être considéré comme la composante suivant l'axe des z de l'opérateur vectoriel :

$$\vec{\tau} = \sum_p \vec{\tau}^{[p]}$$

définissant le *spin isotopique du système*. Nous énoncerons :

Théorème 31. — *Le postulat 23 a comme conséquence que la composante suivant l'axe des z du spin isotopique du système est une intégrale première.*

Le proton étant défini par l'état $\tau_z = 1$ du nucléon et le neutron par l'état $\tau_z = -1$, l'opérateur $\sum_p \tau_z^{[p]}$ représente pour un système l'excès du nombre de protons par rapport au nombre de neutrons. Le nombre total des corpuscules du système restant invariable, on voit que d'après le théorème 31 le nombre total de protons et le nombre total de neutrons restent invariables.

Nous serons amenés plus loin à définir la charge totale du système et nous verrons alors que le postulat 23 équivaut à un principe de conservation de la charge.

Ce postulat ne permet pas de rendre compte des effets de radioactivité, dans lesquels les nombres totaux de protons et de neutrons du système ne restent pas constants ; on sait que l'on est conduit à interpréter ces effets par l'intervention de mésons : le système comprenant des mésons, le postulat 23 ne s'applique pas.

Revenons au problème de l'interaction d'un corpuscule de Dirac et d'un nucléon : en vertu du théorème 31, les opérateurs $\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{C}$, $\mathbf{D}$, $\mathbf{E}$ doivent commuter avec l'opérateur τ_z et sont par suite de la forme :

$$\lambda.1 + \rho\tau_z$$

On peut énoncer :

Théorème 32. — *L'opérateur d'interaction d'un système composé d'un corpuscule de Dirac et d'un nucléon est de la forme :*

$$\mathbf{R} = \delta(r)\Big[(\mathrm{A}_1 . \mathbf{1} + \mathrm{A}_2\boldsymbol{\tau}_z)\Big(\mathbf{1} + \frac{1}{c^2}\,\overrightarrow{\mathbf{V}}^{[1]}.\overrightarrow{\mathbf{V}}^{[2]}\Big) + (\mathrm{B}_1 . \mathbf{1} + \mathrm{B}_2\boldsymbol{\tau}_z)\boldsymbol{\alpha}_4^{[1]}\boldsymbol{\alpha}_4^{[2]}$$
$$+ (\mathrm{C}_1 . \mathbf{1} + \mathrm{C}_2\boldsymbol{\tau}_z)\boldsymbol{\alpha}_5^{[1]}\boldsymbol{\alpha}_5^{[2]} + (\mathrm{D}_1 . \mathbf{1} + \mathrm{D}_2\boldsymbol{\tau}_z)\Big(\overrightarrow{\mathbf{M}}^{[1]}.\overrightarrow{\mathbf{M}}^{[2]} - \overrightarrow{\mathbf{P}}^{[1]}.\overrightarrow{\mathbf{P}}^{[2]}\Big)$$
$$+ (\mathrm{E}_1 . \mathbf{1} + \mathrm{E}_2\boldsymbol{\tau})_z\Big(\overrightarrow{\mathbf{S}}^{[1]}.\overrightarrow{\mathbf{S}}^{[2]} - \mathbf{S}_4^{[1]}\mathbf{S}_4^{[2]}\Big)\Big]$$

ou, à l'approximation newtonienne :

$$\mathbf{R} = \delta(r)\Big[\mathrm{L}_1 . \mathbf{1} + \mathrm{L}_2\boldsymbol{\tau}_z + (\mathrm{M}_1 . \mathbf{1} + \mathrm{M}_2\boldsymbol{\tau}_z)\overrightarrow{\mathbf{S}}^{[1]}.\overrightarrow{\mathbf{S}}^{[2]}\Big]$$

A_1, A_2, B_1, ..., M_1, M_2 *étant des constantes réelles.*

On voit que le système formé d'un électron et d'un proton, ou d'un électron et d'un neutron, se comporte comme un système de deux corpuscules de Dirac.

c) *Interaction de deux corpuscules de masse double.* — L'opérateur d'interaction d'un système de deux corpuscules de masse double aura encore la forme 57, les quantités A, B, C, D, E étant des opérateurs hermitiques appartenant à l'anneau produit des anneaux de masse des deux corpuscules.

Il n'est pas possible *a priori* de préciser davantage la forme de **R** ; toutefois, si l'on tient compte du postulat 23, chacun de ces opérateurs doit commuter avec l'opérateur $\boldsymbol{\tau}_z^{[1]} + \boldsymbol{\tau}_z^{[2]}$. Or on trouve aisément la forme la plus générale des opérateurs commutant avec $\boldsymbol{\tau}_z^{[1]} + \boldsymbol{\tau}_z^{[2]}$; celle-ci est la suivante :

$$g . \mathbf{1} + h\boldsymbol{\tau}_z^{[1]} + k\boldsymbol{\tau}_z^{[2]} + l\boldsymbol{\tau}_z^{[1]}\boldsymbol{\tau}_z^{[2]} + m(\boldsymbol{\tau}_x^{[1]}\boldsymbol{\tau}_x^{[2]} + \boldsymbol{\tau}_y^{[1]}\boldsymbol{\tau}_y^{[2]}) + n(\boldsymbol{\tau}_x^{[1]}\boldsymbol{\tau}_y^{[2]} - \boldsymbol{\tau}_x^{[2]}\boldsymbol{\tau}_y^{[1]})$$

D'autre part l'opérateur d'interaction d'un système de deux corpuscules identiques est nécessairement une fonction symétrique des opérateurs associés à ces deux corpuscules, de sorte que l'on doit avoir pour chacun des opérateurs **A**, **B**, **C**, **D**, **E** :

$$h = k \qquad n = 0$$

On pourra écrire encore ces opérateurs sous la forme :

$$\lambda . \mathbf{1} + \mu(\boldsymbol{\tau}_z^{[1]} + \boldsymbol{\tau}_z^{[2]}) + \nu\boldsymbol{\tau}_z^{[1]}\boldsymbol{\tau}_z^{[1]} + \rho\overrightarrow{\boldsymbol{\tau}}^{[1]}.\overrightarrow{\boldsymbol{\tau}}^{[2]}$$

les constantes λ, μ, ν, ρ étant réelles.

Cette forme s'applique également aux opérateurs **L** et **M** intervenant dans l'expression de **R** à l'approximation newtonienne. Nous énoncerons finalement :

THÉORÈME 33. — *L'opérateur d'interaction d'un système de deux nucléons est de la forme :*

$$R = \delta(r)\Big[A\Big(1 + \frac{1}{c^2}\overrightarrow{V}^{[1]}.\overrightarrow{V}^{[2]}\Big) + B\alpha_4^{[1]}\alpha_4^{[2]} + C\alpha_5^{[1]}\alpha_5^{[2]} + D\Big(\overrightarrow{M}^{[1]}.\overrightarrow{M}^{[2]} - \overrightarrow{P}^{[1]}.\overrightarrow{P}^{[2]}\Big) + E\Big(\overrightarrow{S}^{[1]}.\overrightarrow{S}^{[2]} - S_4^{[1]}S_4^{[2]}\Big)\Big]$$

soit, à l'approximation newtonienne :

$$R = \delta(r)\Big[L.1 + M\overrightarrow{S}^{[1]}.\overrightarrow{S}^{[2]}\Big]$$

chacun des opérateurs A, B, C, D, E, L, M *étant de la forme :*

$$\lambda.1 + \mu(\tau_z^{[1]} + \tau_z^{[2]}) + \nu\tau_z^{[1]}\tau_z^{[2]} + \rho\overrightarrow{\tau}^{[1]}.\overrightarrow{\tau}^{[2]}$$

λ, μ, ν, ρ *étant des constantes réelles.*

Afin de nous raccorder à des formules classiques, nous introduirons ici pour un corpuscule les opérateurs suivants, proportionnels aux opérateurs de spin S_i :

$$\sigma_i = i\alpha_j\alpha_k$$

Les trois opérateurs σ_i peuvent être considérés comme les composantes d'un opérateur vectoriel $\overrightarrow{\sigma}$ proportionnel à $\overrightarrow{S}$.

On peut alors exprimer l'opérateur R, à l'approximation newtonienne, sous la forme suivante :

$$R = \delta(r)\Big[\lambda.1 + \mu(\tau_z^{[1]} + \tau_z^{[2]}) + \nu\tau_z^{[1]}\tau_z^{[2]} + \rho\overrightarrow{\tau}^{[1]}.\overrightarrow{\tau}^{[2]} + \Big(\lambda'.1 + \mu'(\tau_z^{[1]} + \tau_z^{[2]}) + \nu'\tau_z^{[1]}\tau_z^{[2]} + \rho'\overrightarrow{\tau}^{[1]}.\overrightarrow{\tau}^{[2]}\Big)\overrightarrow{\sigma}^{[1]}\ \overrightarrow{\sigma}^{[2]}\Big]$$

soit encore :

$$R = \delta(r)\Big[c + c_\sigma\overrightarrow{\sigma}^{[1]}.\overrightarrow{\sigma}^{[2]} + c_\tau\overrightarrow{\tau}^{[1]}.\overrightarrow{\tau}^{[2]} + c_{\sigma\tau}\overrightarrow{\sigma}^{[1]}.\overrightarrow{\sigma}^{[2]}\ \overrightarrow{\tau}^{[1]}.\overrightarrow{\tau}^{[2]}\Big]$$

avec :

$$\begin{cases} c = \lambda + \mu(\tau_z^{[1]} + \tau_z^{[2]}) + \nu\tau_z^{[1]}\tau_z^{[2]} \\ c_\sigma = \lambda' + \mu'(\tau_z^{[1]} + \tau_z^{[2]}) + \nu'\tau_z^{[1]}\tau_z^{[2]} \\ c_\tau = \rho \\ c_{\sigma\tau} = \rho' \end{cases}$$

THÉORÈME 34. — *A l'approximation newtonienne, l'opérateur d'interaction d'un système de deux nucléons est de la forme :*

$$R = \delta(r)\Big[c + c_\sigma\overrightarrow{\sigma}^{[1]}.\overrightarrow{\sigma}^{[2]} + c_\tau\overrightarrow{\tau}^{[1]}.\overrightarrow{\tau}^{[2]} + c_{\sigma\tau}\overrightarrow{\sigma}^{[1]}.\overrightarrow{\sigma}^{[2]}\ \overrightarrow{\tau}^{[1]}.\overrightarrow{\tau}^{[2]}\Big]$$

les quantités c, c_σ, c_τ, $c_{\sigma\tau}$ *étant certaines fonctions linéaires à coefficients réels des opérateurs* $\tau_z^{[1]} + \tau_z^{[2]}$ *et* $\tau_z^{[1]}\tau_z^{[2]}$.

Il importe de rappeler que dans la théorie classique du noyau (1), en considérant l'interaction entre deux nucléons comme une somme d'interactions des types Heisenberg, Majorana, Wigner et Bartlett, on obtient pour l'opérateur d'interaction de deux nucléons une forme identique à celle qui résulte du théorème 34, avec les différences suivantes :

1° La fonction $\delta(r)$ est remplacée par une fonction $V(r)$ non précisée ;

2° Les quantités c, c_σ, c_τ, $c_{\sigma\tau}$ sont fonctions d'une part de l'opérateur $\tau_z^{[1]}\tau_z^{[2]}$, d'autre part de l'opérateur $\sigma_z^{[1]}\sigma_z^{[2]}$.

Cette forme de l'opérateur d'interaction rend d'ailleurs compte des résultats expérimentaux relatifs à l'énergie de liaison des états ^3S et ^1S du deutéron, en adoptant pour les quantités c, c_σ, c_τ, $c_{\sigma\tau}$ des valeurs numériques convenables.

La théorie de l'interaction des nucléons par échange de mésons, sous l'une ou l'autre de ses formes, permet d'obtenir pour l'opérateur R des expressions voisines de la précédente. On sait d'ailleurs que cette théorie n'est pas sans soulever un certain nombre de difficultés.

On peut donc se demander si l'interaction de deux nucléons ne pourrait pas s'expliquer par notre théorie, qui fait intervenir non pas des échanges de mésons, mais des *interactions directes*, c'est-à-dire des interactions de contact ou, ainsi que nous l'avons expliqué au paragraphe précédent, des interactions à distance maxima a.

Rappelons que cette théorie introduit automatiquement la notion de spin isotopique par l'intermédiaire de l'anneau de masse ; cette notion a donc dans notre théorie un sens physique et n'apparaît pas, comme dans celle d'Heisenberg, comme un simple artifice de calcul. D'autre part notre théorie fournit bien, d'après le théorème 34, une forme satisfaisante pour l'opérateur d'interaction de deux nucléons. Il resterait à préciser complètement selon notre point de vue la théorie du deutéron, ce que nous ne pouvons faire ici.

Ces conceptions conduiraient à dissocier complètement la question des interactions nucléaires et celle de la radioactivité β.

6. **Théorie des systèmes fondus.** — Nous allons montrer dans ce paragraphe comment l'étude d'un système de deux corpuscules en interaction conduit à considérer certains systèmes physiques particuliers auxquels on peut assimiler les particules définies par la méthode de fusion de M. Louis de Broglie (2).

(1) L. de Broglie. *De la Mécanique ondulatoire à la théorie du noyau*, **1-2**. Hermann, Paris (1943 et 1945).

(2) L. de Broglie. *Théorie générale des particules à spin* (*Méthode de fusion*). Gauthier-Villars, Paris (1943).

Considérons un système de deux corpuscules de Dirac identiques, et examinons à quelles conditions ce système peut être représenté par un point unique dans l'espace d'un observateur. Par raison de symétrie ce point sera nécessairement le centre de gravité des deux corpuscules considérés, de coordonnées :

$$u_i = \frac{x_i^{(1)} + x_i^{(2)}}{2}$$

Nous définirons la configuration du système en substituant aux coordonnées $x_i^{(1)}$ et $x_i^{(2)}$ les coordonnées u_i du centre de gravité et les variables :

$$v_i = \frac{x_i^{(1)} - x_i^{(2)}}{2}$$

définissant la configuration du système autour de son centre de gravité.

L'opérateur $\mathcal{H}$, exprimé en fonction des variables u_i et v_i, prend la forme :

$$\frac{1}{c}\mathcal{H} = \sum_i \frac{\alpha_i^{[1]} + \alpha_i^{[2]}}{2}\frac{\partial}{\partial u_i} + \sum_i \frac{\alpha_i^{[1]} - \alpha_i^{[2]}}{2}\frac{\partial}{\partial v_i} - \frac{im_0 c}{h_0}(\alpha_4^{[1]} + \alpha_4^{[2]}) + \frac{1}{c}\mathcal{R}$$

soit :

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_G + \mathcal{H}_r$$

avec :

$$\left\{\begin{aligned} \frac{1}{c}\mathcal{H}_G &= \sum_i \frac{\alpha_i^{[1]} + \alpha_i^{[2]}}{2}\frac{\partial}{\partial u_i} - \frac{ikm_0 c}{h_0}(\alpha_4^{[1]} + \alpha_4^{[2]}) \\ \frac{1}{c}\mathcal{H}_r &= \sum_i \frac{\alpha_i^{[1]} - \alpha_i^{[2]}}{2}\frac{\partial}{\partial v_i} - \frac{i(1-k)m_0 c}{h_0}(\alpha_4^{[1]} + \alpha_4^{[2]}) + \frac{1}{c}\mathcal{R} \end{aligned}\right.$$

k étant une constante quelconque.

L'opérateur $\mathcal{H}$ est ainsi la somme d'un terme $\mathcal{H}_G$ ne dépendant que des u_i et d'un terme $\mathcal{H}_r$ ne dépendant que des v_i ; toutefois il n'en résulte pas qu'il y ait séparation du mouvement du centre de gravité et du mouvement autour du centre de gravité, car $\mathcal{H}_G$ et $\mathcal{H}_r$ ne commutent pas et il est par suite impossible de décomposer l'espace des fonctions d'ondes en un produit de deux espaces sur lesquels opéreraient respectivement $\mathcal{H}_G$ et $\mathcal{H}_r$.

Il n'est donc possible d'étudier isolément le mouvement du centre de gravité que si l'on connaît d'avance le mouvement autour du centre de gravité ; un cas particulièrement intéressant est celui où l'on sait que le mouvement autour du centre de gravité s'évanouit, c'est-à-dire où l'on a à chaque instant :

$$\mathcal{H}_r\psi = 0 \tag{58}$$

L'équation d'ondes du système s'écrit alors :

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \mathcal{H}_G\psi \tag{59}$$

Cette équation peut être considérée comme l'*équation d'ondes du centre de gravité* ; dans une certaine mesure ce point représente globalement le système donné.

Ce cas n'a toutefois d'intérêt que si l'évanescence du mouvement autour du centre de gravité a lieu quel que soit l'observateur considéré, c'est-à-dire si la condition (58) est invariante pour les transformations du groupe complet de Lorentz. Nous ne saurons pas exprimer cette invariance dans le cas d'un système de deux corpuscules en interaction, de sorte que nous sommes conduits à supposer ici que l'opérateur $\mathcal{R}$ est nul.

Il suffira de tenir compte de cette condition d'invariance pour les transformations élémentaires du groupe complet de Lorentz. On constate aisément qu'elle est satisfaite pour une rotation d'espace et pour la symétrie d'espace par rapport à l'origine des coordonnées ; il nous reste à considérer les transformations simples de Lorentz infinitésimales définies par les formules (47).

Les variables $x_{A}^{(1)}$, $x_{i,A}^{(2)}$, ct_A étant exprimées en fonction des variables $x_{i,B}^{(1)}$, $x_{i,B}^{(2)}$, ct_B à l'aide du changement de variables (47), on aura :

$$\frac{1}{c}\mathcal{H}_{r,B} = \frac{1}{c}\mathcal{H}_{r,A} - \varepsilon_i \frac{\alpha_i^{[1]} - \alpha_i^{[2]}}{2}\left(\frac{\partial^{[1]}}{\partial ct_A} - \frac{\partial^{[2]}}{\partial ct_A}\right)$$

et d'autre part, en vertu du théorème 26 :

$$\psi_B = (1 + \varepsilon_i T_i)\psi_A$$

d'où :

$$\frac{1}{c}\mathcal{H}_{r,B}\psi_B = \frac{1}{c}\mathcal{H}_{r,A}\psi_A + \varepsilon_i\left[\frac{1}{c}\mathcal{H}_{r,A}T_i - \frac{\alpha_i^{[1]} - \alpha_i^{[2]}}{2}\left(\frac{\partial^{[1]}}{\partial ct_A} - \frac{\partial^{[2]}}{\partial ct_A}\right)\right]\psi_A$$

Or on a :

$$\begin{aligned}\frac{1}{c}\mathcal{H}_{r,A}T_i &= -\frac{1}{c}\mathcal{H}_{r,A}\frac{\alpha_i^{[1]} + \alpha_i^{[2]}}{2}\\ &= \frac{\alpha_i^{[1]} - \alpha_i^{[2]}}{2}\left[\sum_j \frac{\alpha_j^{[1]} + \alpha_j^{[2]}}{2}\frac{\partial}{\partial v_j} - \frac{i(1-k)m_0c}{h_0}\left(\alpha_4^{[1]} - \alpha_4^{[2]}\right)\right]\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\frac{\alpha_i^{[1]} - \alpha_i^{[2]}}{2}\left(\frac{\partial^{[1]}}{\partial ct_A} - \frac{\partial^{[2]}}{\partial ct_A}\right)\psi_A &= \frac{\alpha_i^{[1]} - \alpha_i^{[2]}}{2}\left(\frac{1}{c}\mathcal{H}_A^{[1]} - \frac{1}{c}\mathcal{H}_A^{[2]}\right)\psi_A\\ &= \frac{\alpha_i^{[1]} - \alpha_i^{[2]}}{2}\left[\sum_j\left(\alpha_j^{[1]}\frac{\partial}{\partial x_j^{(1)}} - \alpha_j^{[2]}\frac{\partial}{\partial x_j^{(2)}}\right) - \frac{im_0c}{h_0}\left(\alpha_4^{[1]} - \alpha_4^{[2]}\right)\right]\psi_A\end{aligned}$$

d'où :

$$\frac{1}{c}\mathcal{H}_{r,\mathrm{B}}\psi_{\mathrm{B}} = \frac{1}{c}\mathcal{H}_{r,\mathrm{A}}\psi_{\mathrm{A}} - \varepsilon_i \frac{\alpha_i^{[1]} - {}_i^{[2]}}{2}\left[\sum_j \frac{\alpha_j^{[1]} - \alpha_j^{[2]}}{2}\frac{\partial}{\partial u_j} - \frac{ikm_0c}{h_0}(\alpha_4^{[1]} - \alpha_4^{[2]})\right]\psi_{\mathrm{A}}$$

On voit qu'en supposant :

$$\mathcal{H}_{r,\mathrm{A}}\psi_{\mathrm{A}} = 0$$

on aura également :

$$\mathcal{H}_{r,\mathrm{B}}\psi_{\mathrm{B}} = 0$$

à condition que :

$$\frac{\alpha_i^{[1]} - \alpha_i^{[2]}}{2}\left[\sum_j \frac{\alpha_j^{[1]} - \alpha_j^{[2]}}{2}\frac{\partial}{\partial u_j} - \frac{ikm_0c}{h_0}(\alpha_4^{[1]} - \alpha_4^{[2]})\right]\psi_{\mathrm{A}} = 0$$

et cette condition doit être satisfaite quel que soit l'indice i, d'où :

(60) $$\left[\sum_j \frac{\alpha_j^{[1]} - \alpha_j^{[2]}}{2}\frac{\partial}{\partial u_j} - \frac{ikm_0c}{h_0}(\alpha_4^{[1]} - \alpha_4^{[2]})\right]\psi_{\mathrm{A}} = 0$$

L'équation (60) est la condition d'invariance relativiste de l'équation (58) ; il est tout à fait remarquable qu'elle ne dépend que des variables u_i et qu'en vertu de l'équation (59) elle est satisfaite à tout instant par la fonction ψ si elle l'est à l'instant initial. Cette équation apparaît donc comme une *équation aux conditions initiales* à laquelle est assujettie la fonction ψ.

Nous pouvons énoncer en résumé :

THÉORÈME 35. — *Si l'on considère un système de deux corpuscules de Dirac indépendants et identiques, et si le mouvement autour du centre de gravité est évanescent, la fonction d'ondes ψ satisfait à l'équation d'évolution :*

$$\frac{\partial\psi}{\partial ct} = \left[\sum_i \frac{\alpha_i^{[1]} + \alpha_i^{[2]}}{2}\frac{\partial}{\partial u_i} - \frac{ikm_0c}{h_0}(\alpha_4^{[1]} + \alpha_4^{[2]})\right]\psi$$

qui peut être considérée comme l'équation d'ondes du mouvement du centre de gravité, de coordonnées u_i.

La condition d'évanescence du mouvement autour du centre de gravité est invariante pour les transformations du groupe complet de Lorentz si la fonction ψ satisfait à l'équation aux conditions initiales :

$$\left[\sum_i \frac{\alpha_i^{[1]} - \alpha_i^{[2]}}{2}\frac{\partial}{\partial u_i} - \frac{ikm_0c}{h_0}(\alpha_4^{[1]} - \alpha_4^{[2]})\right]\psi = 0$$

L'équation (58) exprimant l'évanescence du mouvement autour du centre de gravité peut être réalisée de diverses façons ; elle l'est en particulier si l'on suppose que l'on a $k = 1$ (cas où l'énergie correspondant à la masse du système se concentre tout entière dans le mouvement du centre de gravité) et si la fonction d'ondes ψ est indépendante des v_i : il en est ainsi si les deux corpuscules constituants sont décrits par deux ondes planes de même quantité de mouvement $\vec{p}$:

$$\begin{cases} \psi^{(1)} = \mathrm{a}^{(1)}(t)\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar_0}\left(p_1x_1^{(1)} + p_2x_2^{(1)} + p_3x_3^{(1)}\right)} \\ \psi^{(2)} = \mathrm{a}^{(2)}(t)\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar_0}\left(p_1x_1^{(2)} + p_2x_2^{(2)} + p_3x_3^{(2)}\right)} \end{cases}$$

On a alors :

$$\psi = \psi^{(1)} \odot \psi^{(2)} = \mathrm{a}^{(1)} \odot \mathrm{a}^{(2)}\mathrm{e}^{-\frac{i}{\hbar_0}(2p_1u_1 + 2p_2u_2 + 2p_3u_3)}$$

et cette onde décrit une particule de quantité de mouvement $2\vec{p}$.

Il est notable que les équations énoncées par le théorème 35 sont identiques aux équations du photon de M. Louis de Broglie, considéré comme formé de deux demi-photons de masse $\mu_0 = km_0$. La constante k ne semble pas devoir nécessairement, comme dans l'exemple qui précède, être prise à l'unité ; il n'y aurait donc pas nécessairement identité entre la masse m_0 des corpuscules constituant le système envisagé et la masse μ_0 des deux demi-photons de M. Louis de Broglie.

Les résultats que nous avons obtenus au paragraphe 2 nous ont permis en somme d'exposer de façon rigoureuse la façon dont s'obtiennent en mécanique ondulatoire relativiste les équations du photon considéré comme un système de deux corpuscules de Dirac ; nous avons montré que celles-ci se composent de deux équations portant sur une fonction ψ à 16 composantes : la première, ou *équation d'évolution*, est l'équation d'ondes du mouvement du centre de gravité de deux corpuscules dont le mouvement relatif est évanescent ; la deuxième, ou *équation aux conditions initiales*, est la condition qui doit être satisfaite par la fonction ψ à l'instant initial pour que l'évanescence du mouvement relatif subsiste pour tout observateur.

Tous les systèmes physiques de ce type, qui peuvent être représentés par un point dans l'espace de tout observateur, ont été dénommés par M. Destouches *système fondus*.

7. Théorie du corpuscule placé dans un champ extérieur. — Nous disons qu'un corpuscule est placé dans un *champ* lorsqu'il se trouve

en interaction avec un très grand nombre de corpuscules identiques entre eux et dont le mouvement global n'est pas affecté par ce corpuscule. Nous énoncerons :

Définition. — *Un champ extérieur est défini par la donnée d'un ensemble de corpuscules identiques qui peut être décrit indépendamment du ou des corpuscules qui se trouvent en interaction avec les corpuscules qui le composent.*

Nous considérons que les corpuscules $C_{ch}^{(p)}$ définissant le champ sont des corpuscules de Dirac. On sait que depuis les travaux de L. de Broglie le champ électromagnétique peut être considéré comme défini par un ensemble de photons ; ceci n'est nullement contradictoire avec notre point de vue puisque le photon lui-même peut être considéré comme formé de deux corpuscules de Dirac complémentaires, ou, si l'on veut, puisque l'interaction d'un photon et d'un électron se traduit par le passage d'un corpuscule de Dirac de l'état défini par l'un des demi-photons dans l'état défini par l'autre.

Il résulte de notre définition que le système physique constitué par un corpuscule C placé dans un champ extérieur peut être décrit par une fonction d'ondes de la forme $\psi = \psi_C \odot \psi_{ch}$, où ψ_C est la fonction d'ondes décrivant le corpuscule C et ψ_{ch} la fonction d'ondes décrivant le champ ; ψ_{ch} évolue indépendamment de ψ_C mais la réciproque n'est pas vraie.

L'hamiltonien $\mathbf{H}$ du système est de la forme :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_C + \mathbf{H}_{ch} + \sum_p R^{[p]}$$

où $\mathbf{H}_C$ et $\mathbf{H}_{ch}$ sont respectivement les hamiltoniens du corpuscule C isolé et du champ isolé, et où $R^{[p]}$ désigne l'opérateur d'interaction du corpuscule C avec le corpuscule $C_{ch}^{(p)}$.

ψ_{ch} évoluant comme si le corpuscule C n'existait pas, on a :

$$\frac{\partial \psi_{ch}}{\partial ct} = \frac{i}{\hbar_0 c} \mathbf{H}_{ch} \psi_{ch}$$

et l'équation d'ondes du système se réduit par suite à :

$$\frac{\partial \psi_C}{\partial ct} \odot \psi_{ch} = \frac{i}{\hbar_0 c} \left[\mathbf{H}_C \psi_C \odot \psi_{ch} + \sum_p R^{[p]} \psi_C \odot \psi_{ch} \right]$$

Multiplions chacun des membres de l'équation qui précède par la fonction $\bar{\psi}^{*}_{ch}$ et intégrons dans l'espace de configuration Ω_{ch} de la fonction ψ_{ch}, compte tenu de ce que ψ_{ch} est normée ; on obtient :

$$(61) \qquad \frac{\partial \psi_C}{\partial ct} = \frac{i}{\hbar_0 c} \left[\mathbf{H}_C \psi_C + \sum_p \int_{\Omega_{ch}} \bar{\psi}^{*}_{ch} R^{[p]} \psi_C \odot \psi_{ch} \, dM_{ch} \right]$$

Revenons à la forme de R donnée par la formule (57). R est une somme de termes dont nous considérerons un pour fixer les idées, soit $\delta(r)B\alpha_4^{[1]}\alpha_4^{[2]}$; on écrira :

$$R^{[p]} = \ldots + \delta(M_C, M_{ch}^{(p)})B\alpha_4\alpha_4^{[p]} + \ldots$$

d'où :

$$\int_{\Omega_{ch}} \overline{\psi}_{ch}^{*} R^{[p]} \psi_C \odot \psi_{ch} dM_{ch} = \ldots + B\alpha_4\psi_C \int_{\Omega_{ch}} \delta(M_C, M_{ch}) \overline{\psi}_{ch}^{*} \alpha_4^{[p]} \psi d_{ch} M_{ch}$$

$$= \ldots + B\Big[\overline{\psi}_{ch}^{*}(M_C)\alpha_4^{[p]}\psi_{ch}(M_C)\Big]\alpha_4\psi_C + \ldots$$

Le crochet représente la valeur moyenne au point M_C de la grandeur physique définie par l'opérateur $\alpha_4^{[p]}$; la somme des valeurs moyennes de cette grandeur pour les divers corpuscules $C_{ch}^{(p)}$, obtenue en sommant sur l'indice p, est une grandeur caractéristique du champ. On voit qu'on est conduit à introduire pour définir le champ les grandeurs suivantes :

$V = \sum_p \overline{\psi}_{ch}^{*}(M_C)\psi_{ch}(M_C)$ = somme des densités de probabilité de présence des divers corpuscules $C_{ch}^{(p)}$ au point M_C, ou encore nombre probable de corpuscules $C_{ch}^{(p)}$ dans un élément de volume unité entourant le point M_C.

$\vec{\Pi} = \sum_p \overline{\psi}_{ch}^{*}(M_C)\vec{v}^{[p]}\psi_{ch}(M_C)$ = somme des valeurs moyennes des vecteurs vitesse des corpuscules $C_{ch}^{(p)}$ au point M_C.

$\Phi = \sum_p \overline{\psi}_{ch}^{*}(M_C)\alpha_4^{[p]}\psi_{ch}(M_C)$ = somme des valeurs moyennes des grandeurs physiques définies par l'opérateur α_4 pour les divers corpuscules $C_{ch}^{(p)}$ au point M_C.

Même définition avec l'opérateur α_5, permettant d'introduire une grandeur φ.

$\vec{\mathfrak{M}} = \sum_p \overline{\psi}_{ch}^{*}(M_C)\vec{M}^{[p]}\psi_{ch}(M_C)$ = somme des valeurs moyennes des moments magnétiques des divers corpuscules au point M_C.

Même définition pour les moments électriques $\vec{P}$, permettant d'introduire une grandeur $\vec{\mathfrak{P}}$.

$\vec{\mathcal{S}} = \sum_p \overline{\psi}_{ch}^{*}(M_C)\vec{S}^{[p]}\psi_{ch}(M_C)$ = somme des valeurs moyennes des spins des divers corpuscules au point M_C.

Même définition pour la 4e composante S_4 du spin, permettant d'introduire une grandeur $\mathcal{S}_4$.

L'équation (61) prend ainsi la forme :

$$\frac{\partial \psi_C}{\partial ct} = \frac{i}{k_0 c}(H_C + A)\psi_C$$

l'opérateur $\mathbf{A}$ étant une fonction du point M_C et des opérateurs $\vec{\mathbf{v}}$, α_4, α_5, $\vec{\mathbf{M}}$, $\vec{\mathbf{P}}$, $\vec{\mathbf{S}}$, S_4 dans laquelle le champ intervient par l'intermédiaire des diverses grandeurs qui viennent d'être définies. On a :

$$\mathbf{A} = A\left(V.\mathbf{1} + \frac{1}{c^2}\vec{\Pi}.\vec{\mathbf{v}}\right) + B\Phi\alpha_4 + C\varphi\alpha_5 + D\left(\vec{\mathfrak{M}}.\vec{\mathbf{M}} - \vec{\mathfrak{P}}.\mathbf{P}\right) + E\left(\vec{\mathfrak{S}}.\vec{\mathbf{S}} - \mathfrak{S}_4 \mathbf{S}_4\right)$$

Cette forme de l'opérateur $\mathbf{A}$ s'applique aussi bien dans le cas d'un corpuscule de Dirac que dans celui d'un corpuscule de masse double, les quantités A, B, C, D, E ayant dans ce cas la forme indiquée dans l'énoncé du théorème 32.

Nous énoncerons :

Théorème 36. — *Si un corpuscule* C *se trouve placé dans un champ extérieur, son hamiltonien est de la forme :*

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_C + \mathbf{A}$$

$\mathbf{H}_C$ *étant l'hamiltonien du corpuscule libre, et* $\mathbf{A}$ *étant de la forme :*

$$\mathbf{A} = A\left(V.\mathbf{1} + \frac{1}{c^2}\vec{\Pi}.\vec{\mathbf{v}}\right) + B\Phi\alpha_4 + C\varphi\alpha_5 + D\left(\vec{\mathfrak{M}}.\vec{\mathbf{M}} - \vec{\mathfrak{P}}.\vec{\mathbf{P}}\right) + E\left(\vec{\mathfrak{S}}.\vec{\mathbf{S}} - \mathfrak{S}_4 \mathbf{S}_4\right)$$

Les quantités A, B, C, D, E *sont celles qui interviennent dans l'opérateur d'interaction du corpuscule* C *et des corpuscules définissant le champ; les quantités* V, $\vec{\Pi}$, Φ, φ, $\vec{\mathfrak{M}}$, $\vec{\mathfrak{P}}$, $\vec{\mathfrak{S}}$, $\mathfrak{S}_4$ *sont des fonctions de point caractéristiques du champ et ayant respectivement les variances suivantes :*

Φ *est un scalaire,*

$(\vec{\Pi}, V)$ *est un vecteur contravariant d'espace-temps,*

$(\vec{\mathfrak{M}}, \vec{\mathfrak{P}})$ *est un tenseur du second ordre antisymétrique,*

$(\vec{\mathfrak{S}}, \mathfrak{S}_4)$ *est un tenseur du troisième ordre complètement antisymétrique,*

φ *est un tenseur du quatrième ordre complètement antisymétrique.*

Le champ possède en général des propriétés de symétrie qui font qu'une partie des grandeurs qui le caractérisent sont nulles.

Le terme $A\left(V.\mathbf{1} + \frac{1}{c^2}\vec{\Pi}.\vec{\mathbf{v}}\right)$ est le terme correspondant au cas

du champ électromagnétique dans le vide ; V et $\vec{\Pi}$ représentent alors respectivement le potentiel scalaire électrique et le potentiel vecteur magnétique. On reconnaît immédiatement que la quantité A définit la *charge* du corpuscule.

Dans le cas d'un corpuscule de Dirac A est une constante et la charge électrique n'a par suite qu'une valeur possible ; on aura pour l'électron $A = -e$.

Par contre, pour un corpuscule de masse double A est un opérateur de l'anneau de masse et a deux valeurs possibles. Pour un nucléon, pour lequel le principe de conservation de la masse (postulat 23) est valable, nous avons vu que l'on a :

$$A = A_1 . 1 + A_2 \tau_z$$

et l'on voit ainsi que la charge est liée directement au spin isotopique ; en admettant $A_1 = A_2 = \frac{e}{2}$, on a :

$$A = \frac{e}{2}(1 + \tau_z)$$

le proton ayant ainsi la charge e et le neutron la charge zéro.

Le terme $B\Phi\alpha_4$ est à retenir dans le cas d'un champ défini par un potentiel scalaire Φ, le terme $C\varphi\alpha_5$ dans celui d'un champ défini par un potentiel pseudo-scalaire φ.

Le terme en D correspond à un champ définissant en chaque point de l'espace une polarisation magnétique $\vec{\mathfrak{M}}$ et une polarisation diélectrique $\vec{\mathfrak{P}}$.

Le terme en E correspond à un champ qui définirait en chaque point de l'espace une « polarisation mécanique » $\vec{\mathfrak{S}}$ et un potentiel corrélatif $\mathfrak{S}_4$.

Plusieurs de ces termes ne semblent pas correspondre à une réalité physique, les champs usuels présentant une symétrie telle que les grandeurs caractéristiques du champ correspondantes sont nulles.

BIBLIOGRAPHIE

L. de Broglie. — *L'électron magnétique.* Hermann (1934) ; *La mécanique ondulatoire des systèmes de corpuscules.* Gauthier-Villars (1939) ; *Théorie générale des particules à spin* (*Méthode de fusion*). Gauthier-Villars (1943) ; *De la mécanique ondulatoire à la théorie du noyau.* Hermann (1943).

E. Cartan. — *Leçons sur la théorie des spineurs.* Hermann (1938).

J.-L. Destouches. — *Journal de physique* [7], **8**, n° 6 (juin 1937), 251 ; *Corpuscules et systèmes de corpuscules*, **1**. Gauthier-Villars (1941) ; *Principes fondamentaux de Physique théorique*. Hermann (1942) ; *C. R. Ac. Sc.*, **220** (1945), 302.

J. L. Destouches et S. Slansky. — *C. R. Ac. Sc.*, **217** (1943), 272.

P. Destouches-Février. — *C. R. Ac. Sc.*, **222** (1946), 866.

E. A. Milne et G. J. Whitrow. — *Zeits. für Astrophysik*, **15** (1938), 263.

R. Murard. — *C. R. Ac. Sc.*, **219** (1944), 577 ; **221** (1945), 547 ; **221** (1945), 607 ; **222** (1946), 1030 ; **222** (1946), 1075.

R. Potier. — *C. R. Ac. Sc.*, **222** (1946), 638.

S. Slansky. — *C. R. Ac. Sc.*, **217** (1943), 423.

B. L. Van den Waerden. — *Die gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik*. Springer (1932).

J. Viard. — *C. R. Ac. Sc.*, **220** (1945), 300.

OUVRAGES REÇUS

Techniques générales du Laboratoire de Physique. Vol. I, publié sous la Direction de L. Surugue, avec Préface de M. F. Joliot-Curie (Publication du Centre National de la Recherche Scientifique). Au Centre de Documentation du C. N. R. S., 18, rue P. Curie, Paris, Ve.

Comme le remarque M. Joliot-Curie dans sa Préface, ce livre sera bien accueilli dans les Laboratoires, aussi bien dans ceux où on poursuit des recherches de science pure que dans les Laboratoires de recherches techniques. Ils y trouveront des indications précieuses sur la façon de résoudre de très nombreuses questions pratiques, indications groupées, sous la direction de M. Surugue, par des auteurs particulièrement compétents : M. Gondet s'est occupé des procédés généraux de construction des appareils, M. Amate des principales applications du soufflage du verre au Laboratoire ; M. Surugue, de la Technique du vide ; M. Ribaud, de la réalisation des basses températures ; M. Arnulf, des Techniques générales du Laboratoire d'Optique ; M. Dupuy, des Sources de lumière et des filtres ; MM. Lallemand et Munsch, des cellules photoélectriques.

Le volume II est en préparation. Ces ouvrages sont d'autant plus utiles que de plus en plus, l'accroissement du prix des instruments est tel que la plupart des Laboratoires, en France particulièrement, ne peuvent plus acquérir des appareils fournis tout prêts, par les constructeurs spécialisés et qu'ils doivent alors souvent construire, au Laboratoire même, ceux qui répondent à leurs besoins, en attendant que la situation s'améliore, grâce à l'aide du Centre National de la Recherche Scientifique.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1948, 4e TRIMESTRE, No D'ORDRE 730, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, No 955. — 11-1948.

ÉTUDE DES FRANGES D'INTERFÉRENCES AU VOISINAGE DES CAUSTIQUES

Par Emile DURAND

SOMMAIRE. — Nous étudions les franges d'interférences au voisinage de la caustique d'un miroir sphérique concave incliné à 45° sur un faisceau incident de rayons parallèles ; après avoir établi les formules rigoureuses des surfaces d'ondes et des surfaces d'interférences, nous en déduisons les formules plus simples qui correspondent au cas étudié. Nous pouvons alors calculer les intensités dans le système de franges d'abord par l'optique géométrique et les interférences puis par le principe d'Huygens. Nous vérifions expérimentalement les formules donnant la position des franges.

Dans un dernier paragraphe nous montrons comment les formules rigoureuses du miroir concave redonnent au voisinage de la pointe de la caustique les résultats que nous avons déduits ailleurs de la théorie générale des aberrations du 3e ordre.

INTRODUCTION

Nous considérons un miroir concave éclairé en lumière parallèle. Dans notre étude nous aurons besoin de connaître la caustique qui est la surface d'interférence d'ordre zéro et les autres surfaces d'interférences. Il nous faudra aussi connaître les surfaces d'ondes pour appliquer le principe d'Huygens. C'est pourquoi nous allons calculer toutes ces surfaces d'une manière rigoureuse ; les formules que nous utilisons effectivement se déduisent des formules rigoureuses par des approximations convenables.

I. — **Formules générales.**

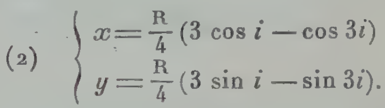
1. Calcul de la caustique. — Le rayon réfléchi AB, sur la figure 1, a pour équation :

$$\frac{y - R\sin i}{x - R\cos i} = \operatorname{tg} 2i. \qquad (1)$$

Pour avoir la méridienne de la caustique, qui est l'enveloppe des rayons lumineux, on associe à l'équation précédente l'équation obtenue en dérivant par rapport au paramètre i.

Fig. 1.

On en déduit les équations de la courbe sous forme paramétrique, soit :



$$(2)\quad \begin{cases} x = \frac{R}{4}(3\cos i - \cos 3i) \\ y = \frac{R}{4}(3\sin i - \sin 3i). \end{cases}$$

On reconnaît l'équation d'une épicycloïde qui s'obtient en faisant rouler sur la circonférence de rayon $\frac{R}{2}$ la circonférence de rayon $\frac{R}{4}$ (R est le rayon de courbure du miroir).

Le rayon de courbure ρ de la caustique est donné par :

$$(3)\qquad \rho = \frac{(dx^2 + dy^2)^{\frac{3}{2}}}{|dx d^2y - dy d^2x|} = \frac{3}{4} R \sin i.$$

La caustique tangentielle est la surface engendrée par la rotation de la méridienne autour de l'axe des x.

L'ouverture du miroir étant limitée une partie seulement de cette surface existe réellement.

2. Calcul des surfaces d'ondes. — Les surfaces d'ondes sont les développantes de la caustique; on les obtient en portant sur la tangente en T à la caustique et dans le sens inverse des arcs croissants une longueur $s + a$, avec $s = \text{arc } \widehat{FT}$, $a =$ constante.

On a donc $\overline{TD} = s + a$ (fig. 2).

On voit que l'on peut écrire :

$$x - x_0 = (s + a) \cos 2i,$$
$$y - y_0 = (s + a) \sin 2i.$$

Fig. 2.

On a aussi en tenant compte de (2) :

$$s = \int_0^i \sqrt{dx^2 + dy^2} = \frac{3R}{2}(1 - \cos i),$$

d'où après transformation l'équation des méridiennes des surfaces d'ondes sous forme paramétrique :

(4) $$\begin{cases} x_0 = \frac{R}{2}\left[3\cos i - \left(3 + \frac{2a}{R}\right)\cos 2i + \cos 3i\right] \\ y_0 = \frac{R}{2}\left[3\sin i - \left(3 + \frac{2a}{R}\right)\sin 2i + \sin 3i\right]. \end{cases}$$

Les surfaces d'ondes elles-mêmes sont engendrées par la rotation de ces courbes autour de l'axe des x.

On trouve que dx_0 et dy_0 s'annulent simultanément pour la valeur i du paramètre définie par :

$$\sin^2 \frac{i}{2} = -\frac{a}{3R}.$$

En portant cette valeur de a dans les équations (4) on retrouve l'équation (2). Les surfaces d'ondes ont donc des lignes de rebroussement sur la caustique.

3. Calcul des surfaces d'interférences. — La différence de marche des deux rayons qui se coupent en M sur la figure 3 est $\delta = \overline{A_1M} - \overline{A_2M} - \overline{A_2H}$.

Posons : $w_1 - w_2 = 2w$

et $w_1 + w_2 = 2i$;

on a :

$$\widehat{A_1A_2M} = \frac{\pi}{2} - (2w - i),$$

$$\widehat{A_2A_1M} = \frac{\pi}{2} - (2w + i),$$

$$\widehat{A_1MA_2} = 4w.$$

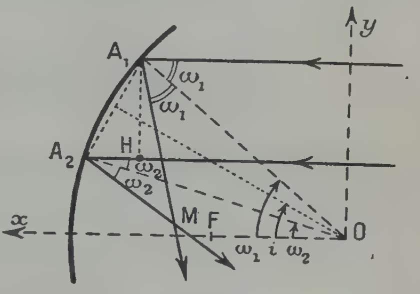


Fig. 3.

En considérant le triangle A_1A_2M on peut écrire :

(5) $$\frac{\overline{A_1M}}{\cos(2w - i)} = \frac{\overline{A_2M}}{\cos(2w + i)} = \frac{\overline{A_1A_2}}{\sin 4w} = \frac{\overline{A_1M} - \overline{A_2M}}{2\sin 2w.\sin i}.$$

Comme $\overline{A_1A_2} = 2R\sin w$, il vient :

$$\overline{A_1M} - \overline{A_2M} = 2R\frac{\sin w.\sin i}{\cos 2w}.$$

on a aussi :

$$\overline{A_2H} = \overline{A_1A_2}\sin i = 2R\sin i.\sin w$$

d'où après transformation :

(6) $$\delta = 4R\frac{\sin i \sin^3 w}{\cos 2w}.$$

Les coordonnées du point M sont :

$$\begin{cases} x = R\cos(i+w) - \overline{A_1M}\cos(2i+2w) \\ y = R\sin(i+w) - \overline{A_1M}\sin(2i+2w); \end{cases}$$

en remplaçant $\overline{A_1M}$ par sa valeur tirée de (5) on obtient :

$$(7) \begin{cases} x = R\cos(i+w) - 2R\dfrac{\sin w}{\sin 4w}\cos(2w-i)\cos(2w+2i) \\ y = R\sin(i+w) - 2R\dfrac{\sin w}{\sin 4w}\cos(2w-i)\sin(2w+2i). \end{cases}$$

Les équations (6) et (7) définissent pour chaque valeur de δ une courbe d'égale différence de marche ; pour construire cette courbe on se donne une suite de valeurs de w ; on tire les valeurs correspondantes de i par l'équation (6) et on les porte dans (7) ce qui donne x et y.

Les surfaces d'interférences sont engendrées par la rotation de ces courbes autour de l'axe des x.

En particulier si l'on fait $\delta = 0$, soit $w = 0$ on retrouve l'équation (2); la caustique géométrique est donc la surface d'interférence d'ordre zéro. Comme les surfaces d'ondes les surfaces d'interférences ont des lignes de rebroussement sur la caustique.

II. — Phénomènes d'interférences au voisinage de $i = 45°$.

1. Dispositif expérimental. — La figure 4 indique la marche des rayons ; seule existe la portion T_1TT_2 de la caustique tangentielle ; tous les rayons viennent ensuite se couper sur la droite S_1S_2 qui est une focale sagittale parfaite. En chaque point du domaine T_1TT_2N se coupent deux rayons ; c'est là que l'on observe les franges d'interférences bordant la portion de caustique.

Nous disposions d'un miroir sphérique concave aluminé sur sa face avant de 40,8 cm. de rayon de courbure et de 4,8 cm. d'ouverture ; dans ces conditions on avait $\eta = \overline{AT} = \overline{TS} = 14,2$ cm. ; d'après (3) le rayon de courbure de la méridienne de la caustique au point T est $\rho = \dfrac{3R}{4\sqrt{2}} = 21,6$ cm. ; l'angle w maximum a une valeur de 3°26′ ; deux rayons symétriques par rapport au rayon incident moyen ne se coupent pas tout à fait sur la normale en T à la caustique, mais on peut admettre qu'il en est ainsi en première approximation.

La largeur de l'aire d'amincissement du faisceau en T est $\Gamma N = 1,5$ mm. et sa hauteur 21,5 mm. Nous utilisions comme source de lumière une lampe à vapeur de sodium ; on avait donc sensiblement $\lambda = 5,893 \cdot 10^{-4}$ mm. La formule (6) donne alors pour l'ordre d'interférence $k = \dfrac{\delta}{\lambda}$ en N la valeur $k = 421$. Les franges sont donc

très serrées et ne peuvent s'observer complètement qu'avec de forts grossissements.

Le cliché 2 montre la partie centrale du système de franges photographiée avec un grossissement de 30 (le cliché a été ensuite agrandi

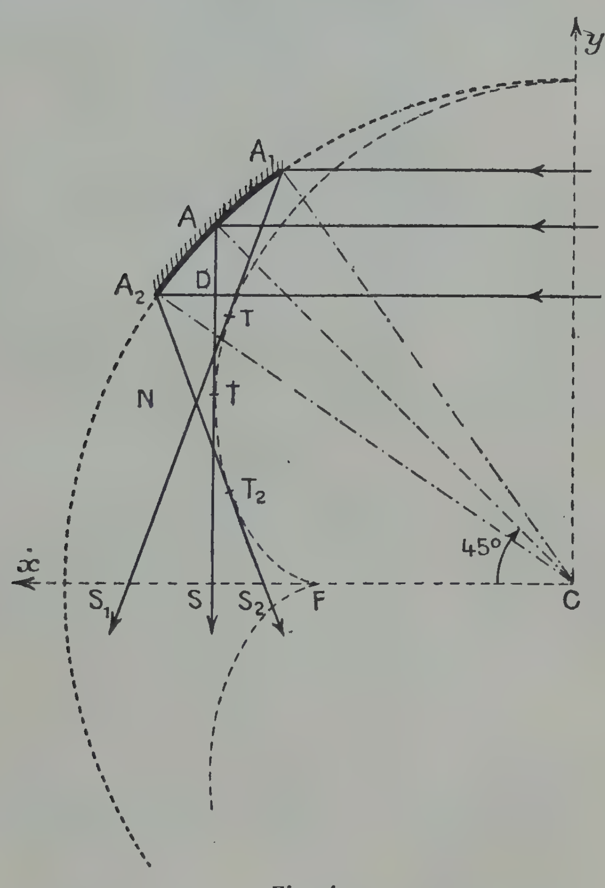


Fig. 4.

3 fois). En observant sur le cliché lui-même avec une loupe on pouvait compter une centaine de franges.

L'ensemble du montage est représenté schématiquement sur la figure 5.

On avait SF = 30 cm., FL_2 = 90 cm. ; O est un objectif de microscope qui donne une image sur la plaque photographique P ; le miroir plan M nous permettait de disposer tout le système en lon-

gueur sur un banc d'optique, ce qui lui donnait une bonne stabilité et diminuait beaucoup les effets des vibrations.

Voyons quelles sont les conditions de visibilité des franges. D'abord la radiation n'est pas monochromatique; la période des deux raies jaunes est de 1 000 franges, la première disparition se produisant pour $k=500$ environ; cet effet n'était donc pas gênant. Par contre il est indispensable d'avoir en F une fente source très fine et convenablement orientée. D'après notre théorie générale des dispositifs interférentiels à deux rayons [1] on a entre le déplacement de la source Δx et le déplacement de la frange Δy la relation :

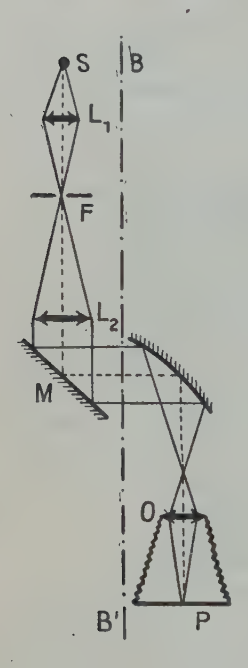


Fig. 5.

$$\Delta x.\ \sin\frac{\alpha}{2}=\Delta y.\ \sin\frac{\beta}{2} \quad \text{soit ici} \quad \Delta x=\frac{\beta}{\alpha}.\Delta y$$

(α désigne l'angle des deux rayons émis par la fente et β l'angle sous lequel ils interfèrent). On a :

$$\alpha \# \frac{2Rw}{\sqrt{2}f}; \qquad \beta=4w,$$

si f désigne la distance focale de la lentille collimatrice L_2 on en déduit : $\Delta x=\frac{f}{\eta}.\Delta y$; si l'on veut que Δy soit plus petit que 1/5 de frange vers la 40e frange où l'interfrange est environ 5.10^{-3} mm., il faut, avec $f=900$ mm. et $\eta=140$ mm. :

$$\Delta x \leqslant 6.10^{-3} \text{ mm.}$$

Nous utilisions une fente de 1/200 de millimètre de largeur et de 4 mm. de hauteur.

L'angle d'interférence en P sur la plaque est suffisamment petit pour que l'on n'ait pas à tenir compte de l'état de polarisation de la lumière.

2. Position des franges. — Si l'on se borne aux termes en w^3 dans le développement des sinus et des cosinus les formules (6) et (7) donnent avec $i=45°$:

$$x=\frac{R}{\sqrt{2}}\left(1+\frac{3}{2}w^2-\frac{16}{3}w^3\right),$$

$$\delta=\frac{4R}{\sqrt{2}}w^3.$$

On peut donc écrire en posant $\xi=X-\frac{R}{\sqrt{2}}$, c'est-à-dire en déter-

minant les franges par leur distance au point T sur la normale à la caustique :

$$\xi^3 = \frac{9}{32}\rho\delta^2,$$

comme l'un des rayons interférents est passé par la caustique et l'autre non, il a pris une avance de $\lambda/4$; les maxima de l'intensité sont donc définis par $\delta = \left(k + \frac{1}{4}\right)\lambda$ soit :

$$\xi_k = \sqrt[3]{\frac{9}{32}\left(k + \frac{1}{4}\right)^2 \rho\lambda^2}. \tag{8}$$

Cette formule que nous venons de déduire des formules rigoureuses dans le cas particulier étudié est valable au voisinage d'une caustique quelconque. On peut consulter par exemple l'ouvrage classique de Bouasse et Carrière [2]. On en trouve une autre démonstration dans notre article du *Journal de Physique* déjà cité [1].

Dans le but de vérifier quantitativement cette formule (8) nous avons passé le cliché 2 au microphotomètre enregistreur. Le cliché 3 reproduit une partie de cet enregistrement.

Nous avons enregistré dans les mêmes conditions la photographie d'un micromètre au 1/10 de millimètre obtenue avec le même objectif de microscope que les franges. Nous avons pu voir ainsi que 207 divisions du diagramme d'enregistrement correspondaient à 3/10 de millimètre. Les résultats de ces mesures jusqu'à la 40e frange sont rassemblés dans le tableau ci-après ; on a choisi comme origine des mesures la 40e frange ($k = 39$) ; les positions sont données en microns.

k	Calc.	Obs.	Diff.	k	Calc.	Obs.	Diff.
0	308,3	310,2	— 1,9	20	113,9	112,3	+ 1,6
1	287,2	287,7	— 0,5	21	107,2	105,8	1,4
2	271,8	272,5	— 0,7	22	100,6	99,3	1,3
3	2[illegible]8,6	258,7	— 0,1	23	94,1	92,8	1,3
4	246,8	246,4	+ 0,4	24	87,6	87,0	0,6
5	235,8	23[illegible],5	0,3	25	81,3	80,5	0,8
6	225,5	22[illegible],6	0,9	26	75,1	74,7	0,4
7	215,7	214,5	1,2	27	68,9	68,1	0,8
8	206,4	205,1	1,3	28	62,8	62,3	0,5
9	197,5	196,4	1,1	29	56,8	56,5	0,3
10	18[illegible],7	187,7	1,0	30	50,9	50,7	0,2
11	180,5	179,0	1,5	31	45,0	44,9	0,1
12	172,4	171,0	1,4	32	39,2	39,1	0,1
13	164,5	163,1	1,4	33	33,4	33,4	0,0
14	156,8	155,1	1,7	34	27,7	27,5	0,2
15	149,3	147,8	1,5	35	22,1	21,8	0,3
16	141,9	140,6	1,3	36	16,5	16,0	0,5
17	134,7	133,4	1,3	37	10,9	10,9	0
18	127,7	126,8	0,9	38	5,4	4,9	0,5
19	120,7	119,6	1,1	39	0	0	0

L'erreur à craindre étant de l'ordre de 1,5 micron on voit que la formule (8) est bien vérifiée. D'ailleurs la légère différence observée peut s'expliquer par une légère distorsion de l'objectif du microscope dans l'espace qui sépare deux traits du micromètre.

L'écart le plus important et qui s'écarte brusquement des écarts voisins est celui de la 1re frange. Mais nous verrons plus loin que pour $k=0$ une correction est à faire à la formule de l'optique géométrique car c'est dans cette région que se produit progressivement l'avance de $\lambda/4$; la correction est de 1 micron ce qui ramène l'écart à la valeur acceptable de 0,9 μ.

3. Intensités d'après l'optique géométrique. — En supposant égale à 1 l'intensité dans l'onde plane incidente, au point P de la figure 6 de coordonnées ξ, η, l'intensité du rayon lumineux est :

$$I' = \frac{\Delta l}{\Delta \xi}. \tag{9}$$

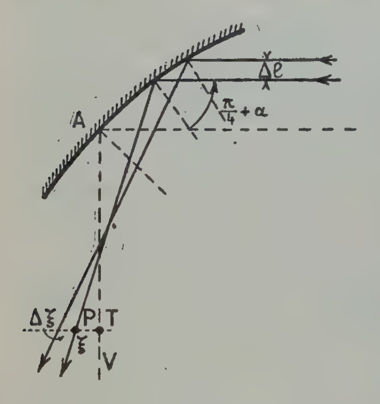


Fig. 6.

En fait ceci serait valable pour un miroir cylindrique ; pour le miroir sphérique la hauteur du faisceau est aussi réduite de moitié suivant la normale au plan de la feuille et il faudrait multiplier $\Delta l/\Delta\xi$ par un facteur constant. Mais ici nous ne nous intéressons qu'à la variation de l'intensité suivant la normale en T à la direction AY.

Pour calculer Δl et $\Delta\xi$, on pose $i = \frac{\pi}{4} + \alpha$ et on développe sin α et cos α jusqu'aux termes en α^3 ; on a :

$$l = R \sin\left(\frac{\pi}{4} + \alpha\right) = \frac{R}{\sqrt{2}}\left(1 + \alpha - \frac{\alpha^2}{2} - \frac{\alpha^3}{3}\right)$$

d'où :

$$dl = \frac{R}{2}\left(1 - \alpha - \frac{\alpha^2}{2}\right).d\alpha. \tag{10}$$

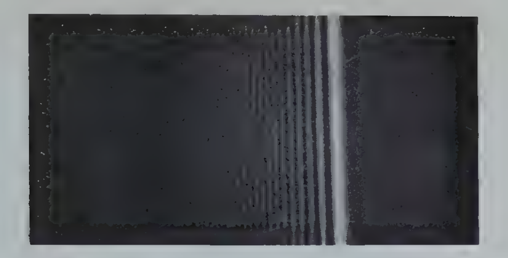
L'équation du rayon réfléchi est d'après (1) :

$$x - R\cos\left(\frac{\pi}{4} + \alpha\right) = \text{cotg } 2\left(\frac{\pi}{2} + \alpha\right).\left[y - R\sin\left(\frac{\pi}{4} + \alpha\right)\right].$$

Pour avoir son intersection avec la droite TP de la figure 6 il faut

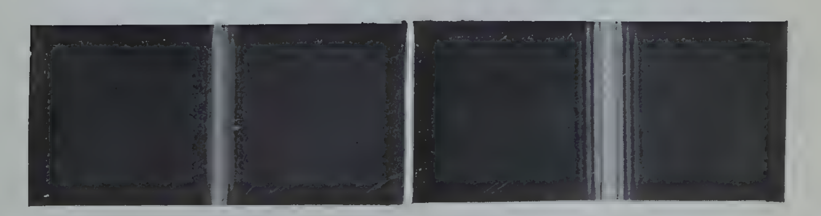
Annales de Physique
12e Série, t. 3 (Novembre-Décembre 1948).

PLANCHE I
Mémoire E. DURAND



Cliché 1.

Cliché 2.



Cliché 3. Cliché 4.

MASSON ET Cie, EDITEURS.

faire $y = \frac{R}{2\sqrt{2}}$, ce qui donne après développement jusqu'aux termes en α^3 :

$$\xi = \left(x - \frac{R}{\sqrt{2}}\right) = \frac{R}{2\sqrt{2}}\alpha^2(3+\alpha)$$

d'où :

(11) $$d\xi = \frac{R}{\sqrt{2}} 3\alpha\left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)d\alpha.$$

De (10) et (11) on tire :

$$I' = \frac{dl}{d\xi} = \frac{1}{3\alpha}\,\frac{1 - \alpha - \frac{\alpha^2}{2}}{1 + \frac{\alpha}{2}}.$$

La plus grande valeur de α est ici $3^\circ 26'$; on constate qu'il suffit de prendre :

(12) $$I' \# \frac{1}{3\alpha} \# \frac{1}{\sqrt{\xi}}\sqrt{\frac{R}{6\sqrt{2}}} = \sqrt{\frac{\eta}{3\xi}}\,; \qquad (\eta = \overline{AT}).$$

On voit sur (12) que l'intensité devient infinie en T sur la caustique ($\alpha = 0$) ; seule la théorie des ondes peut lever cette difficulté. On voit de même que les intensités des deux rayons interférents qui correspondent sensiblement à $(+\alpha)$ et $(-\alpha)$ sont les mêmes. En tenant compte des interférences on a donc pour l'intensité dans le plan d'observation TP :

$$I = 4\sqrt{\frac{\eta}{3\xi}}\cos^2\left[\pi\left(\frac{\delta}{\lambda} - \frac{1}{4}\right)\right].$$

Au lieu de la variable ξ introduisons la variable m définie par :

(13) $$m = 4\xi(\eta\lambda^2)^{-\frac{1}{3}}.$$

L'expression de l'intensité prend la forme :

(14) $$I = 4\left(\frac{\eta}{\lambda}\right)^{\frac{1}{3}}\mathfrak{z}^2$$

en posant :

(15) $$\mathfrak{z} = \sqrt{\frac{2}{3}\sqrt{\frac{3}{m}}}\cos\left[\pi\left(\frac{m}{3}\sqrt{\frac{m}{3}} - \frac{1}{4}\right)\right].$$

Sur la figure 8 la courbe en pointillés donne la variation de $\mathfrak{z}^2$ en fonction de m. Quand $m > 1{,}4$ cette courbe est très voisine de la courbe en trait plein qui donne les intensités déduites du principe d'Huygens.

4. Forme des surfaces d'ondes au voisinage de $i = \frac{\pi}{4}$. — La figure 7 donne l'allure des surfaces d'ondes qui passent respectivement par les points A, T, S.

Nous allons chercher l'équation de la surface d'onde qui passe par le point A car nous en aurons besoin dans le paragraphe suivant pour appliquer le principe d'Huygens ; notons que la partie située à gauche de A est virtuelle.

Fig. 7.

Il faut prendre :

$$a = \frac{3}{2} R\left(\frac{2}{3} \frac{1}{\sqrt{2}} - 1\right)$$

dans la formule (4) pour avoir $y = \frac{R}{\sqrt{2}}$ quand $i = \frac{\pi}{4}$. En posant $i = \frac{\pi}{4} + \alpha$ et en développant jusqu'aux termes en α^3 les équations (4) donnent :

$$(16) \quad \begin{cases} x - \frac{R}{\sqrt{2}} = X = -\frac{R}{\sqrt{2}}\alpha\left(1 - \frac{3}{2}\alpha + \frac{7}{6}\alpha^2\right) \\ -\left(y - \frac{R}{\sqrt{2}}\right) = Y = \frac{R}{2}\alpha^2(1 - 2\alpha) \end{cases}$$

X et Y sont les axes de coordonnées de la figure 7, ayant leur origine au point A ; cela peut s'écrire encore :

$$(17) \qquad Y = \frac{2}{R\sqrt{2}} X^2 - \frac{2}{R^2} X^3 = \frac{1}{2\eta} X^2 - \frac{\rho}{6\eta^3} X^3.$$

Dans le paragraphe suivant nous aurons aussi besoin de l'expression de la distance r entre un point $M(X, Y)$ de la surface d'onde et un point $P(\xi, \eta)$ du plan d'observation ; on a :

$$\overline{MP} = r = \sqrt{(X - \xi)^2 + (\eta - Y)^2}$$

comme $\xi \ll \eta$, $X \ll \eta$ et $Y \ll \eta$, et en tenant compte de (17) on obtient :

$$(18) \qquad r = \eta - \frac{\xi}{\eta} X + \frac{\rho}{6\eta^3} X^3.$$

5. Application du principe d'Huygens. — Pour le calcul de la vibration lumineuse au voisinage de l'aire d'amincissement vertical

(point T) on peut supposer que l'onde est cylindrique, les génératrices du cylindre étant normales au plan de la figure 7 (au contraire si l'on étudiait l'intensité au voisinage du point S on pourrait supposer que l'onde est cylindrique, les génératrices du cylindre étant parallèles à la focale sagittale).

Weber [3] a donné, pour les ondes cylindriques, la formule qui remplace la formule d'Helmholtz. La fonction e^{-ikr}/r de Helmholtz est remplacée par la fonction de Bessel de deuxième espèce $Y_0(kr)$. Si l'on utilise la forme complexe pour la vibration on a l'expression :

$$\Phi(P) = \frac{1}{4i} \int_\Gamma \left\{ \Phi_0 \frac{\partial}{\partial n} [H_0^{(2)}(kr)] - H_0^{(2)}(kr) \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n} \right)_0 \right\} ds \; ; \tag{19}$$

$H_0^{(2)}$ désigne la deuxième fonction de Hankel d'ordre zéro ; ds est l'élément linéaire de la directrice Γ du cylindre. On peut déduire cette formule de celle d'Helmholtz ; on peut aussi l'établir directement [4]. Ici on peut faire $ds = \sqrt{dX^2 + dY^2} \# dX$ et on peut remplacer les deux fonctions de Hankel par leur forme asymptotique :

$$H_0^{(2)}(kr) \backsim \left(\frac{2}{\pi kr} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-i\left(kr - \frac{\pi}{4}\right)} \qquad H_1^{(2)}(kr) \backsim i \left(\frac{2}{\pi kr} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-i\left(kr - \frac{\pi}{4}\right)}.$$

On a aussi :

$$\Phi_0 = e^{ikct} \; ; \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n} \right)_0 = - ike^{ikct}.$$

Dans la phase on peut prendre pour r l'expression (18) et dans l'amplitude il suffit de prendre $r = \eta$; en se rappelant que $k = 2\pi/\lambda$ on arrive à l'expression :

$$\Phi = \left(\frac{k}{2\pi\eta} \right)^{\frac{1}{2}} e^{i\left[k(ct - \eta) + \frac{\pi}{4}\right]} \int_{-X_m}^{+X_m} e^{ik\left(\frac{\xi}{\eta} X - \frac{\rho}{6\eta^3} X^3 \right)} dX. \tag{20}$$

En fait les grandes valeurs de X n'apportent aucune contribution au résultat et si X_m est grand on peut remplacer l'intervalle $(- X_m, + X_m)$ par $(-\infty, +\infty)$. La partie imaginaire de l'intégrale est nulle puisque le sinus est une fonction paire ; il reste donc en revenant à la variable m définie par (13) :

$$\Phi = 2 \left(\frac{\eta}{\lambda} \right)^{\frac{1}{6}} . e^{i\left[k(ct - \eta) + \frac{\pi}{4}\right]} . \mathfrak{I} \tag{21}$$

avec :

$$\mathfrak{I} = \int_0^\infty \cos \left[\frac{\pi}{2} (w^3 - mw) \right] . dw \quad \text{et} \quad w = \left(\frac{\rho}{6\lambda} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{X}{\eta} . \tag{22}$$

L'intensité dans le plan d'observation est donc :

$$I = \Phi\Phi^{\star} = 4\left(\frac{r_1}{\lambda}\right)^{\frac{1}{3}} \mathfrak{I}^2. \tag{23}$$

L'intégrale (22) a été calculée par Airy [5] jusqu'à $m = 5{,}6$; pour cette dernière valeur de m e calcul est déjà très pénible et exige des tables de logarithmes à 10 décimales. Stokes [6] a étudié son comportement pour les grandes valeurs de m, mais il n'a pas remarqué que cette intégrale était reliée aux fonctions de Bessel $J_{\frac{1}{3}}$ et $J_{-\frac{1}{3}}$.

Nicholson [7] a montré en effet que l'on a :

$$\mathfrak{I} = \frac{\pi}{3}\sqrt{\frac{m}{3}}\left\{J_{\frac{1}{3}}\left(\pi\frac{m}{3}\sqrt{\frac{m}{3}}\right) + J_{-\frac{1}{3}}\left(\pi\frac{m}{3}\sqrt{\frac{m}{3}}\right)\right\}. \tag{24}$$

Il existe des tables de $J_{\frac{1}{3}}$ et de $J_{-\frac{1}{3}}$ qui ont été calculées par A. Dinnik [8] ; mais ces tables ne vont que jusqu'à la valeur 8 de l'argument ce qui correspond à $m = 4{,}1$; il est donc préférable d'utiliser les résultats d'Airy.

Par contre la formule (24) permet d'étudier d'une manière très élégante le comportement de l'intégrale pour les grandes valeurs de m ; il suffit de remplacer les fonctions de Bessel par leur forme asymptotique on a :

$$J_{\frac{1}{3}}(z) + J_{-\frac{1}{3}}(z) \backsim \sqrt{3}\left(\frac{2}{\pi z}\right)^{\frac{1}{2}} \cos\left(z - \frac{\pi}{4}\right)$$

d'où l'expression :

$$\mathfrak{I} \backsim \sqrt{\frac{2}{3}\sqrt{\frac{3}{m}}} \cos\left[\pi\left(\frac{m}{3}\sqrt{\frac{m}{3}} - \frac{1}{4}\right)\right]. \tag{25}$$

Avec (23) et (25) nous avons retrouvé les formules (14) et (15) données par l'optique des rayons lumineux.

La formule (21) de Nicholson est encore valable pour $m < 0$; on a des fonctions $I_n(z)$ définies à l'aide des fonctions de Bessel d'argument imaginaire par la relation $I_n(z) = i^{-n} J_n(iz)$.

Sur la figure 8 on a construit la courbe des valeurs de $\mathfrak{I}^2$; pour les petites valeurs de m on a utilisé les résultats d'Airy ; pour les grandes valeurs de m on a utilisé la formule (25). On remarquera que dès la valeur $m = 1{,}4$ la formule approchée donne d'excellents résultats.

Voici la table des valeurs numériques qui ont été utilisées pour construire la courbe de la figure 8.

m	$\mathfrak{J}^2$ Airy	$\mathfrak{J}^2$ formule (25)	m	$\mathfrak{J}^2$ Airy	$\mathfrak{J}^2$ formule (25)
— 4	0,0000		3,4	0,6088	0,6146
— 3	0,0003		3,6	0,5855	0,5840
— 2	0,0063		3,8	0,4362	0,4296
— 1	0,0744		4	0,2249	0,2174
0	0,4426	∞	4,2	0,0513	0,[illegible]472
0,2	0,57[illegible]6	1,4303	4,4	0,0[illegible]27	0,0037
0,4	0,7063	1,1878	4,6	0,1041	0,1092
0,6	0,8360	1,1424	4,8	0,2968	0,3030
0,8	0,9412	1,1370	5		0,4645
1	1,0008	1,1175	5,2		0,5013
1,2	0,9957	1,0543	5,4		0,3749
1,4	0,9141	0,9310	5,6		0,1681
1,6	0,7577	0,7485	5,8		0,00[illegible]6
1,8	0,5467	0,5250	6		0,0281
2	0,3191	0,2961	6,2		0,1901
2,2	0,1205	0,1090	6,4		0,3801
2,4	0,0137	0,0087	6,6		0,4487
2,6	0,0164	0,0226	6,8		0,3368
2,8	0,1313	0,1452	7		0,1324
3	0,3172	0,3333	7,2		0,0043
3,2	0,5023	0,5152	7,4		0,0613

Tout ceci suppose que l'ouverture du miroir n'est pas trop petite, ce qui était bien le cas ici. Si l'on diaphragme le faisceau à la sortie

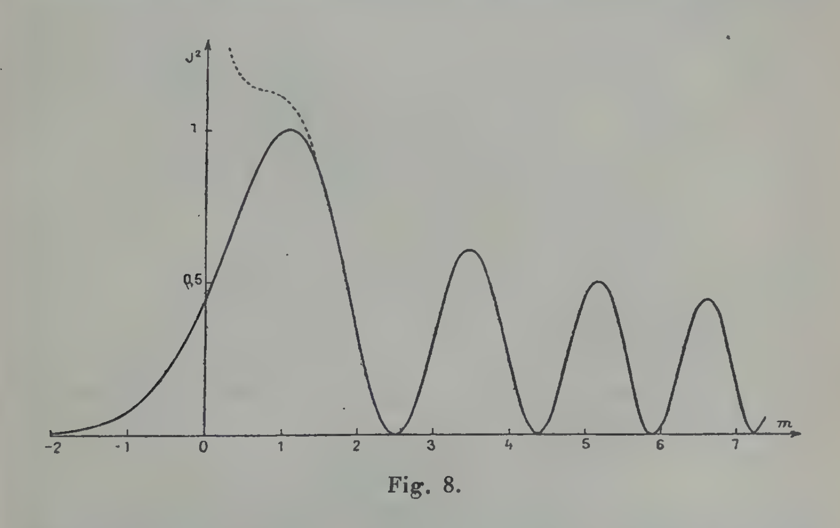


Fig. 8.

du miroir en plaçant une fente vers le point D de la figure 4 on voit apparaître des franges de diffraction de part et d'autre de la limite géométrique du faisceau. Le cliché 3 montre l'aspect des franges

quand le diaphragme est une fente de 2 mm. de largeur ; les franges sont symétriques ; dans l'intégrale de la formule (20) le terme en X^3 est négligeable et il reste la figure de diffraction d'une fente au voisinage d'un foyer. Le cliché 4 montre un cas intermédiaire, avec une fente de 4 mm. de diamètre, il y a encore deux franges d'interférences à côté de la frange d'ordre zéro, ce qui donne un aspect nettement dissymétrique, mais les franges de diffraction ont déjà une intensité notable.

III. — Phénomènes d'interférences au voisinage de la pointe de la caustique.

Les angles i et w sont alors petits ; en développant les sinus et cosinus jusqu'aux termes en i^3 et w^3, les formules (6) et (7) donnant les franges d'interférences deviennent :

$$\delta = 4\mathrm{R}iw^3 \quad \left\{ \begin{aligned} \left(x - \frac{\mathrm{R}}{2}\right) &= \frac{3}{4}\mathrm{R}i^2\left[1 + \frac{1}{3}\left(\frac{w}{i}\right)^2\right] \\ y &= \mathrm{R}i^3\left[1 - \left(\frac{w}{i}\right)^2\right]. \end{aligned} \right.$$

Suivant que l'on conserve le paramètre i ou le paramètre w les courbes lieux des points d'égale différence de marche géométrique sont représentées par les équations :

$$(26) \qquad \left\{ \begin{aligned} \left(x - \frac{\mathrm{R}}{2}\right) &= \frac{3}{4}\mathrm{R}i^2\left[1 + \frac{1}{3}\left(\frac{\delta}{4\mathrm{R}}\right)^{\frac{2}{3}} i^{-\frac{8}{3}}\right] \\ y &= \mathrm{R}i^3\left[1 - \left(\frac{\delta}{4\mathrm{R}}\right)^{\frac{2}{3}} i^{-\frac{8}{3}}\right] \end{aligned} \right.$$

ou :

$$(27) \qquad \left\{ \begin{aligned} \left(x - \frac{\mathrm{R}}{2}\right) &= \frac{\mathrm{R}}{4} w^2\left[1 + 3\left(\frac{\delta}{4\mathrm{R}}\right)^2 w^{-8}\right] \\ y &= -\frac{\mathrm{R}}{4} w^{-1}\left[1 - \left(\frac{\delta}{4\mathrm{R}}\right)^2 w^{-8}\right]. \end{aligned} \right.$$

On trouve aisément (avec (26) par exemple) que dx et dy s'annulent simultanément pour $\mathrm{A}^{\frac{2}{3}} i^{-\frac{8}{3}} = 9$ ce qui donne $x = 3\mathrm{R}i^2$ et $y = -8\mathrm{R}i^3$, soit :

$$\left(x - \frac{\mathrm{R}}{2}\right)^3 = \frac{27}{64}\mathrm{R}y^2.$$

Ceci est l'équation de la caustique ; les courbes d'interférences ont donc des points de rebroussement sur la caustique. La figure 9 donne l'allure de ces courbes.

Pour avoir les véritables franges d'interférences il faut tenir compte

des avances physiques des rayons qui ont passé soit par la caustique tangentielle, soit par la caustique sagittale, soit par les deux causti-

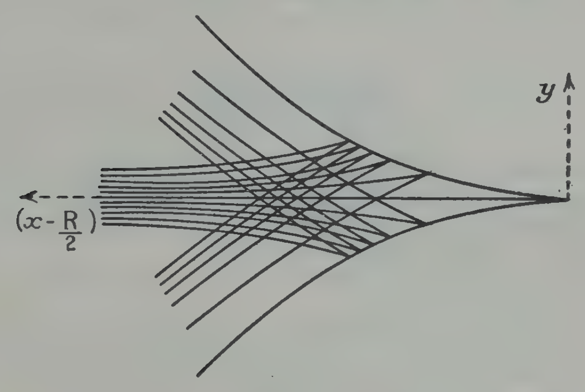


Fig. 9.

ques. Les formules (26) ou (27) ne sont qu'un cas particulier des formules plus générales que nous avons déduites de la théorie générale des aberrations [9]. Dans ce travail qui a été présenté aux réunions internationales d'opticiens de Paris, 1946, nous avons étudié en détail ces phénomènes d'interférences vers la pointe de la caustique ; nous n'y reviendrons donc pas.

Pour terminer, nous indiquerons simplement la forme que prennent les formules (4) des surfaces d'ondes vers la pointe de la caustique ; elles deviennent :

$$\left\{ \begin{array}{l} x - \frac{R}{2} = -a + 2ai^2 + \frac{3}{4}Ri^4 \\ y = -i(2a + \frac{R}{2}i^2). \end{array} \right.$$

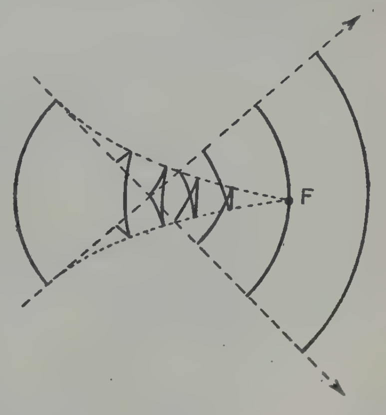


Fig. 10.

La figure 10 indique l'allure de ces courbes qui sont d'ailleurs bien connues.

On voit que vers la pointe de la caustique les méridiennes des surfaces d'ondes ont trois branches ; il en résulte qu'en chaque point il y a trois rayons qui interfèrent. Ces franges d'interférences de l'aberration sphérique ont été récemment photographiées par Nienhuis [10] qui en a donné de belles reproductions dans sa thèse.

Nous adressons nos remerciements à M. P. Fleury, Directeur général et à M. A. Arnulf, Professeur, qui nous ont autorisé à travailler à l'Institut d'optique. Nous remercions aussi M. F. Croze, Professeur à la Sorbonne dont les conseils nous ont été précieux.

BIBLIOGRAPHIE

1. E. Durand. — Etude générale des dispositifs interférentiels à deux rayons. *Journal de Physique* [8], **6**, n° 11, 281-289.
2. H. Bouasse et Z. Carrière. — *Diffraction*, 433. Delagrave édit., Paris.
3. Weber. — *Math. Ann.*, 1869, **1**, 1 à 36.
4. B. B. Baker et E. T. Copson. — *The mathematical theory of Huygens Principle*, Oxford, 1939.
5. Airy. — *Camb. Phil. Trans.*, **6**, 379 ; **8**, 595.
6. Stokes. — *Math. and Phys. Papers*, **2**, 329-349.
7. J. W. Nicholson. — On the relation of Airy's Integral to the Bessel functions. *Phil. Mag.*, 1909, **18**, 6.
8. A. Dinnik. — Tafeln der Besselschen Funktionen $J_{\pm \frac{1}{3}}$ und $J_{\pm \frac{2}{3}}$. *Archiv. der math. und Phys.*, 1911, **18**, 337.
9. E. Durand. — Phénomènes d'interférences dans les images aberrantes des systèmes centrés (à paraître prochainement aux éditions de la *Revue d'optique*).
10. K. Nienhuis. — On the influence of diffraction on image formation in the presence of aberrations. Thèse de Doctorat, Groningen, 1948.

SUR LES RELATIONS DE PASSAGE DANS LE CAS DE DEUX MILIEUX ABSORBANTS AU CONTACT

Par Henri ARZELIÈS

SOMMAIRE. — Le problème des relations de passage est généralement traité de façon incomplète dans les exposés sur l'électroptique. La plupart des auteurs se limitent au cas de deux milieux transparents ; à ma connaissance le cas des milieux absorbants n'est envisagé de façon absolument correcte par aucun auteur français.

La question est étudiée par certains physiciens étrangers, par exemple par Stratton (1) dans son livre remarquable sur la théorie électromagnétique ; mais cet auteur considère seulement les conducteurs en régime ohmique ; il reste donc à examiner le cas des milieux absorbants quelconques (par exemple le cas des conducteurs lorsque l'inertie des électrons intervient).

Le peu d'intérêt manifesté pour l'expression des relations de passage relatives aux milieux absorbants provient de ce que la théorie générale de la réflexion peut être établie sans le secours explicite de ces relations.

Dans le présent mémoire, j'expose brièvement l'ensemble de la question et je m'efforce de combler les lacunes signalées.

Je montre en particulier que l'utilisation systématique des relations de passage permet de donner à la théorie générale de la réflexion une forme très simple, susceptible d'être introduite dans les exposés d'enseignement.

[§ 1]. **Relations de Maxwell pour les milieux homogènes et isotropes.** — a) *Milieux diélectriques parfaits.* — Nous caractériserons, à tout instant et en tout point, un champ électromagnétique par les deux vecteurs :

$$\text{champ électrique } \vec{e}$$
$$\text{champ magnétique } \vec{m}.$$

Rapportées à trois axes rectangulaires Ox, Oy, Oz, les composantes seront notées e_x, e_y, e_z, m_x, m_y, m_z. Lorsqu'il s'agira de champs périodiques, nous désignerons les amplitudes par les lettrès majuscules E (E_x, E_y, E_z) et M (M_x, M_y, M_z). Désignons par μ et K respectivement les perméabilités magnétique et électrique du milieu dans

lequel le champ se propage ; K est aussi connu sous le nom de pouvoir inducteur spécifique. Les paramètres μ et K sont supposés indépendants de la fréquence. Cette propriété peut être prise comme définition des milieux diélectriques parfaits. Pour ces milieux les quantités définies sont reliées par les relations suivantes :

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{ll} \overrightarrow{\text{rot } e} = -\frac{\mu}{c_0} \frac{\partial \vec{m}}{\partial t} & \text{div } \mathrm{K}\vec{e} = 4\pi\rho \\ \overrightarrow{\text{rot } m} = \frac{\mathrm{K}}{c_0} \frac{\partial \vec{e}}{\partial t} & \text{div } \mu\vec{m} = 0. \end{array} \right.$$

ρ est la densité de charge électrique ; c_0 est une constante que nous préciserons plus loin.

Les équations précédentes sont valables dans tous les systèmes d'unités. Dans mes précédents mémoires, j'utilisais uniquement le système électromagnétique C. G. S., ce qui pouvait gêner le lecteur habitué à un autre système. En attendant qu'un système unique ait été adopté effectivement par tous, je pense, avec divers auteurs actuels, qu'il est préférable d'utiliser des formules valables dans tous les systèmes. La légère complication d'écriture qui en résulte est largement compensée par la simplicité des calculs numériques.

Avec les notations précédentes, et en appelant μ_0 et K_0 les perméabilités magnétique et électrique du vide, la vitesse de propagation V_0 des ondes transversales dans le vide est donnée par :

$$\mathrm{V}_0 = \frac{c_0}{\sqrt{\mathrm{K}_0\mu_0}}.$$

Pour utiliser les systèmes particuliers usuels, il suffit de faire par exemple :
système de Gauss :

$$\mathrm{K}_0 = \mu_0 = 1 \qquad c_0 = 3.10^{10}$$

système électromagnétique C. G. S. :

$$\mu_0 = c_0 = 1 \qquad \mathrm{K}_0 = 1 : 9.10^{20}$$

système électrostatique C. G. S. :

$$\mathrm{K}_0 = c_0 = 1 \qquad \mu_0 = 1 : 9.10^{20}$$

système M. K. S. (ou de Giorgi) non rationalisé :

$$c_0 = 1 \qquad \mathrm{K}_0 = 1 : 9.10^9 \qquad \mu_0 = 10^{-7}.$$

b) *Milieux conducteurs ohmiques.* — J'appelle conducteur ohmique tout milieu suivant la loi d'Ohm. Cette dénomination me paraît préférable à celle de conducteur parfait utilisée dans le mémoire cité

note 4. Soit $\varkappa$ la conductibilité, paramètre supposé indépendant de la fréquence.

Pour ces milieux les relations de Maxwell s'écrivent :

$$(2)\quad \begin{cases} \overrightarrow{\text{rot}\, e} = -\frac{\mu}{c_0}\frac{\partial \vec{m}}{\partial t} & \text{div}\, K\vec{e} = 4\pi\rho \\ \overrightarrow{\text{rot}\, m} = \frac{K}{c_0}\frac{\partial \vec{e}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c_0}\varkappa \vec{e} & \text{div}\, \mu\vec{m} = 0. \end{cases}$$

c) *Milieux absorbants.* — Nous avons alors le système général (les corps sont supposés au repos) :

$$(3)\quad \begin{cases} \overrightarrow{\text{rot}\, e} = -\frac{1}{c_0}\frac{\partial \vec{\mathcal{B}}}{\partial t} & \text{div}\, K\vec{e} = 4\pi\rho \\ \overrightarrow{\text{rot}\, m} = \frac{K_0}{c_0}\frac{\partial \vec{e}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c_0}\vec{J} & \text{div}\, \mu\vec{m} = 0. \end{cases}$$

$\vec{\mathcal{B}}$ est le vecteur-induction magnétique, $\vec{J}$ le courant total.

Remarque. — Les relations en divergence font intervenir les vecteurs $K\vec{e}$ et $\mu\vec{m}$, c'est-à-dire les inductions. Il semble en particulier que nous pourrions écrire :

$$\text{div}\, \vec{m} = 0.$$

Cette relation est bien correcte pour un milieu indéfini, mais son utilisation dans le cas de deux milieux au contact risquerait de conduire à des erreurs (§ 2).

[§ 2]. **Rappel de raisonnements relatifs aux diélectriques parfaits ; passage d'un diélectrique $K_1\mu_1$ à un diélectrique $K_2\mu_2$** — Prenons pour plan xoy l'intersurface des deux milieux, pour axe oz la normale à l'inter surface dirigée du milieu 1 vers le milieu 2.

Sur la figure 1, l'axe oy est normal au plan du tableau et dirigé d'arrière en avant.

Si l'intersurface n'est pas plane, nous prendrons comme plan xoy le plan tangent à l'intersurface en un point quelconque.

Supposons pour un instant que les deux milieux soient séparés, non par une surface géométrique (contact), mais par une couche de passage d'épaisseur finie quoique très mince.

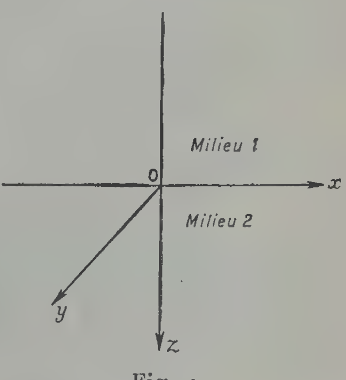


Fig. 1.

Dans cette couche les paramètres du diélectrique varient rapidement, mais de façon continue, de K_1 à K_2 et de μ_1 à μ_2. Les équations de Maxwell :

$$\overrightarrow{\text{rot}}\, e = -\frac{\mu}{c_0}\frac{\partial \vec{m}}{\partial t} \qquad \overrightarrow{\text{rot}}\, m = \frac{K}{c_0}\frac{\partial \vec{e}}{\partial t}$$

sont applicables à cette couche de passage comme à tout diélectrique. Pour qu'elles aient un sens, il est nécessaire que les diverses dérivées restent finies, en particulier quand on se déplace dans le sens oz pour passer d'un milieu à l'autre. Les dérivées par rapport à z, soient :

$$\frac{\partial e_y}{\partial z} \quad \frac{\partial e_x}{\partial z} \quad \frac{\partial m_y}{\partial z} \quad \frac{\partial m_x}{\partial z}$$

doivent rester finies.

Faisons tendre l'épaisseur de la couche vers zéro. Nous avons alors par exemple :

$$\frac{\Delta e_x}{\Delta z} = \frac{e_{2x} - e_{1x}}{\Delta z}$$

e_{1x} et e_{2x} étant les valeurs prises par e_x respectivement dans les milieux 1 et 2, supposés séparés par la couche Δz.

Pour que la dérivée conserve une valeur finie, à la limite nous devons avoir :

$$e_{2x} = e_{1x}.$$

Nous montrons ainsi que toutes les composantes tangentielles des vecteurs doivent être continues.

Considérons ensuite dans le système de Maxwell, les relations qui ne contiennent pas de dérivées suivant z, c'est-à-dire :

$$\frac{\partial e_y}{\partial x} - \frac{\partial e_x}{\partial y} = -\frac{\mu}{c_0}\frac{\partial m_z}{\partial t} \qquad \frac{\partial m_y}{\partial x} - \frac{\partial m_x}{\partial y} = \frac{K}{c_0}\frac{\partial e_z}{\partial t}.$$

Les premiers membres ne variant pas lorsque z varie de Δz, il doit en être de même des deuxièmes membres d'où :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\mu_2 m_{2z} - \mu_1 m_{1z}) = 0 \qquad \frac{\partial}{\partial t}(K_2 e_{2z} - K_1 e_{1z}) = 0$$

et par suite :

$$\mu_2 m_{2z} - \mu_1 m_{1z} = A \qquad K_2 e_{2z} - K_1 e_{1z} = B.$$

A et B étant des quantités indépendantes du temps.

Deux cas peuvent alors se présenter.

Si les champs e et m sont des fonctions sinusoïdales du temps, les quantités A et B sont nécessairement nulles :

$$\mu_2 m_{2z} = \mu_1 m_{1z} \qquad K_2 e_{2z} = K_1 e_{1z}.$$

Les composantes normales des inductions magnétique et électrique sont continues.

Si les champs e et m sont indépendants du temps, le raisonnement précédent, basé sur les deux groupes de Maxwell, ne nous permet pas de préciser le sens des grandeurs A et B.

Nous sommes ramenés à un problème statique, et devons utiliser les relations caractéristiques de l'électrostatique et du magnétisme.

Appliquons la relation :

$$\operatorname{div} \mathrm{K}\underset{\rightarrow}{e} = 4\pi\rho$$

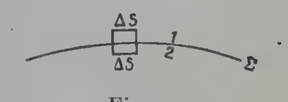


Fig. 2.

à un petit cylindre dont les bases ΔS sont parallèles à l'intersurface Σ et situées de part et d'autre de Σ (fig. 2).

En transformant l'intégrale de volume en intégrale de surface, nous avons :

$$\iiint_{\mathrm{V}} \operatorname{div} \mathrm{K}\vec{e}\, d\mathrm{V} = \iint_{\mathrm{S}} \mathrm{K}\vec{e_n}\, d\mathrm{S} = 4\pi \iiint_{\mathrm{V}} \rho\, d\mathrm{V}.$$

V et S étant respectivement la surface et le volume du petit cylindre. Aplatissons indéfiniment le cylindre, de manière que les bases ΔS viennent sur l'intersurface. Le flux à travers la surface latérale s'annule, et il reste pour l'intégrale de surface :

$$(\mathrm{K}_2 e_{2z} - \mathrm{K}_1 e_{1z}).\Delta\mathrm{S}.$$

Par ailleurs, en désignant par σ la densité superficielle sur Σ, la charge totale est $\sigma.d\mathrm{S}$. En définitive :

$$\mathrm{K}_2 e_{2z} - \mathrm{K}_1 e_{1z} = 4\pi\sigma.$$

Cette densité σ éventuelle correspond à une charge réelle apportée sur les diélectriques. Si nous prenons ces derniers à l'état neutre et les polarisons par induction électrique, il n'y aura nulle part de charge vraie et la densité σ sera nulle.

A partir de l'équation du magnétisme, nous obtiendrions de même :

$$\mu_2 m_{2z} - \mu_1 m_{1z} = 0.$$

Ici le raisonnement est plus simple, les charges magnétiques étant nulles.

Il n'y a possibilité de charge superficielle sur l'intersurface que s'il existe, pour le champ électrique, des composantes normales à Σ indépendantes du temps. Par conséquent le *passage d'une onde électromagnétique ne modifie pas l'état de charge de l'intersurface* Σ ; en particulier la densité superficielle sur Σ reste constamment nulle si elle l'était avant le passage de l'onde. La plupart des exposés sur la

question passent immédiatement des relations de Maxwell à la relation :

$$K_2 e_{2z} - K_1 e_{1z} = 0$$

c'est-à-dire supposent implicitement que les champs dépendent du temps.

Une analyse plus précise m'a paru intéressante; en raison des remarques qu'elle conduit à faire sur la charge superficielle.

Remarque. — Il est bon d'attirer l'attention du lecteur sur la nature peu rigoureuse du raisonnement qui conduit aux relations de passage. Il suppose en particulier que les équations de Maxwell sont valables même pour un milieu dont les paramètres varient très rapidement d'un point à l'autre. Cette supposition, dont les conséquences paraissent exactes, n'en est pas moins une extension de la portée des équations de Maxwell, et constitue, au fond, un postulat supplémentaire.

[§ 3]. **Conducteurs ohmiques.** — a) *Relations de passage générales.* — Les énoncés précédents, relatifs aux composantes tangentielles des champs et à la composante normale de l'induction magnétique, restent valables dans le cas actuel. Les raisonnements correspondants s'appliquent en effet sans changement au nouveau système de Maxwell :

$$\overrightarrow{\text{rot}\, e} = -\frac{\mu}{c_0}\frac{\partial \vec{m}}{\partial t} \qquad \overrightarrow{\text{rot}\, m} = \frac{K}{c_0}\frac{\partial \vec{e}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c_0}\varkappa \vec{e}.$$

Il faut, par contre, reprendre la démonstration relative à la composante normale de l'induction électrique.

Considérons donc la relation :

$$\frac{\partial m_y}{\partial x} - \frac{\partial m_x}{\partial y} = \frac{K}{c_0}\frac{\partial e_z}{\partial t} + \frac{4\pi}{c_0}\varkappa e_z.$$

Le deuxième membre ne variant pas lorsque nous passons du milieu 1 au milieu 2, nous avons :

$$\text{(4)} \qquad \boxed{\frac{\partial}{\partial t}(K_2 e_{2z} - K_1 e_{1z}) + 4\pi(\varkappa_2 e_{2z} - \varkappa_1 e_{1z}) = 0}$$

b) *Ondes sinusoïdales.* — Posons :

$$e_{1z} = \mathcal{E}_{1z} e^{j\omega t} \qquad e_{2z} = \mathcal{E}_{2z} e^{j\omega t}.$$

$\mathcal{E}_{1z}$ et $\mathcal{E}_{2z}$ étant des amplitudes complexes, et contenant par conséquent les phases.

La relation de passage s'écrit alors :

$$j\omega(K_2\mathcal{E}_{2z} - K_1\mathcal{E}_{1z}) + 4\pi(\varkappa_2\mathcal{E}_{2z} - \varkappa_1\mathcal{E}_{1z}) = 0$$

soit encore :

$$\left(K_2 - j\,\frac{4\pi\varkappa_2}{\omega}\right)\mathcal{E}_{2z} = \left(K_1 - j\,\frac{4\pi\varkappa_1}{\omega}\right)\mathcal{E}_{1z} \tag{5}$$

Cette formule est intéressante.

Elle nous montre que le passage par l'intersurface introduit nécessairement un changement brusque de phase dans l'expression de e_z. En effet, dans le cas contraire, nous pourrions, par un changement convenable de l'origine des temps, rendre simultanément $\mathcal{E}_{2z}$ et $\mathcal{E}_{1z}$ réels soient E_{2z} et E_{1z}. La relation de passage donnerait alors :

$$K_2E_{2z} = K_1E_{1z} \qquad \varkappa_2E_{2z} = \varkappa_1E_{1z}.$$

Cela impliquerait :

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{\varkappa_2}{\varkappa_1}$$

égalité qui n'est généralement pas vérifiée.

Il est d'ailleurs possible d'aller plus loin et de calculer, à l'aide de la relation de passage, une première expression du changement brusque de phase imposé.

Posons :

$$\mathcal{E}_{1z} = E_{1z} \qquad \mathcal{E}_{2z} = E_{2z}e^{-j\delta} = E_{2z}(\cos\delta - j\sin\delta).$$

Nous obtenons :

$$\left(K_2\cos\delta - \frac{4\pi\varkappa_2}{\omega}\sin\delta\right)E_{2z} = K_1E_{1z}$$

$$\left(\frac{4\pi\varkappa_2}{\omega}\cos\delta - K_2\sin\delta\right)E_{2z} = \frac{4\pi\varkappa_1}{\omega}E_{1z}.$$

En faisant le rapport membre à membre, nous pouvons déduire une expression de $\sin\delta$ ou $\cos\delta$. Il y a ambiguïté sur la valeur à prendre pour δ, mais, en pratique, cela peut ne pas être gênant.

Les deux équations ne déterminent complètement δ que si le rapport $E_{2z} : E_{1z}$ est connu par ailleurs ; pour cela il faut écrire toutes les relations de passage. Je reviens plus loin sur la question.

[§ 4]. **Remarques diverses.** — a) *Relations de passage et pouvoir inducteur spécifique complexe.* — Dans les parenthèses de la relation (5), le lecteur reconnaîtra les fameux pouvoirs inducteurs spécifiques complexes des milieux 1 et 2. Tout se passe donc comme si nous avions écrit la relation de passage pour un milieu diélectrique parfait de pouvoir inducteur spécifique complexe. *La démonstration donnée précise cette proposition ; elle n'a de sens que si nous employons les amplitudes complexes des ondes supposées sinusoïdales.*

Une fois ces précisions données, l'utilisation des paramètres complexes ne peut entraîner de difficultés ; mais ces précisions sont indispensables. Si l'on applique brutalement la proposition générale, des erreurs sont à craindre. Il est par exemple *faux* d'écrire :

$$\left(K_2 - j\,\frac{4\pi x_2}{\omega}\right)E_{2z}\cos(\omega t - \delta) = \left(K_1 - j\,\frac{4\pi x_1}{\omega}\right)E_{1z}\cos\omega t.$$

E_{1z} et E_{2z} désignant les amplitudes réelles.

b) Une autre erreur que l'on rencontre parfois consiste à admettre, pour les milieux conducteurs, les mêmes relations de passage que pour les diélectriques.

A titre d'exemple, je citerai le passage suivant de Bouasse (2), extrait d'un chapitre sur la propagation dans les corps isotropes absorbants : « 242 Théorie de la réflexion :

1° C'est la théorie de la réflexion et de la réfraction, l'une n'allant pas sans l'autre, même lorsqu'il y a réflexion totale.

Elle consiste à écrire les équations de continuité qui ont réussi pour la réflexion vitreuse. Je les rappelle : il y a continuité pour les composantes du déplacement électrique normales à l'intersurface ; ...

... Exprimons ces conditions en utilisant le vecteur électrique... :

$$K_1(R_1 + R_1') = K_2R_2 \text{ ».}$$

Avec mes notations, la relation ci-dessus devient :

$$K_1\mathcal{E}_{1z} = K_2\mathcal{E}_{2z}$$

différente de celle que j'ai proposée.

Or, dans le paragraphe précédent, Bouasse traite de l'indice de réfraction imaginaire et dit en particulier :

« Ainsi toutes les formules démontrées pour les milieux transparents et pour les ondes sinusoïdales seront symboliquement vraies pour les milieux absorbants, à la condition de leur supposer un pouvoir inducteur spécifique imaginaire... »

On est surpris que, dans la même page, il écrive les relations de passage sans tenir nul compte de ce pouvoir inducteur imaginaire. Cette contradiction, chez un auteur généralement très clair, est bien caractéristique de l'état d'esprit des physiciens lorsqu'ils utilisent les indices complexes. Bouasse n'utilise d'ailleurs ses relations de passage que pour la théorie de la réflexion à l'incidence normale. Dans ce cas la relation incriminée n'intervient pas, puisque les composantes normales des vecteurs électriques sont nulles.

Pour les incidences quelconques, il ne donne pas de théorie directe, et n'utilise pas les relations de passage. L'erreur en cause reste donc, chez lui, sans conséquences.

[§ 5]. **Etude de la densité superficielle sur l'intersurface de deux conducteurs ohmiques au contact.** — a) *Conséquences des relations de passage générales.* — Désignant toujours par σ la densité superficielle sur l'intersurface, nous avons évidemment :

$$\frac{d\sigma}{dt} = \varkappa_1 e_{1z} - \varkappa_2 e_{2z}. \tag{6}$$

La relation de passage générale donnée au § 3 peut donc s'écrire :

$$\frac{\partial}{\partial t}(K_2 e_{2z} - K_1 e_{1z}) = 4\pi \frac{d\sigma}{dt}$$

$$K_2 e_{2z} - K_1 e_{1z} = 4\pi\sigma + A.$$

A étant une quantité indépendante du temps.

Plusieurs cas peuvent se présenter.

Si les champs dépendent du temps, deux hypothèses sont possibles. Ou bien σ est indépendant du temps et nous avons les deux relations :

$$K_2 e_{2z} - K_1 e_{1z} = 0 \qquad 4\pi\sigma = -A.$$

Cette hypothèse qui explique l'existence d'une densité constante σ, est généralement impossible. En effet, elle entraîne à la fois :

$$K_2 e_{2z} = K_1 e_{1z} \qquad \varkappa_2 e_{2z} = \varkappa_1 e_{1z}$$

soit :

$$K_2 : \varkappa_2 = K_1 : \varkappa_1$$

relation qui ne peut être qu'exceptionnellement vérifiée.

La deuxième hypothèse possible est que A est nul ; σ dépend alors du temps :

$$K_2 e_{2z} - K_1 e_{1z} = 4\pi\sigma.$$

Nous obtenons, comme écriture, la même relation que pour les diélectriques parfaits avec des champs constants. Mais ici, au contraire, les champs sont variables et par suite σ est une fonction du temps.

Le passage d'une onde crée donc sur l'intersurface une densité superficielle oscillante, contrairement à ce qui se passe pour les diélectriques parfaits.

Si les champs sont indépendants du temps, il en est nécessairement de même de σ. Par un raisonnement analogue à celui du § 2 nous obtenons, à partir de l'équation de l'électrostatique, la même relation qu'au § 2.

Par ailleurs, dans la relation (6), le premier terme est nul. Nous avons en définitive les deux relations :

$$K_2 e_{2z} - K_1 e_{1z} = 4\pi\sigma \qquad \varkappa_2 e_{2z} - \varkappa_1 e_{1z} = 0.$$

Si les champs sont nuls (cas de l'électrostatique ; il n'y a pas de circuit électrique), la densité σ est nulle.

Lorsque les champs ne sont pas nuls, tout en étant indépendants du temps, nous sommes dans le cas du régime ohmique permanent. On voit que ce régime entraîne l'existence d'une densité superficielle σ constante sur l'intersurface.

Cette charge fait partie de la distribution superficielle qui existe sur tous les conducteurs en régime ohmique permanent. Je rappelle que ce sont ces charges qui sont la cause du courant électrique permanent, par l'intermédiaire du champ électrostatique qu'elles créent.

Cette question est bien oubliée dans la plupart des traités d'électricité modernes ; elle est pourtant essentielle pour une bonne compréhension de la loi d'Ohm (3).

b) *Interprétation à l'aide de la notion de couche double.* — Il faut maintenant montrer comment les résultats précédents se relient à la notion de couche double (fig. 3).

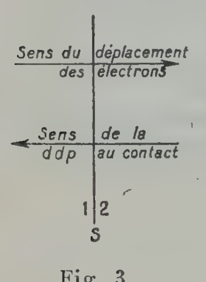


Fig. 3.

Soient 1 et 2 deux métaux différents, supposés à la même température et électrostatiquement neutres. Désignons par N_1 et N_2 le nombre d'électrons par unité de volume. La vitesse moyenne des électrons est la même dans les deux métaux. Supposons d'abord le champ nul. Amenons les deux métaux au contact suivant un plan S (il n'y a pas circuit électrique) ; les densités électroniques vont tendre à s'égaliser par diffusion. Si, par exemple, $N_1 > N_2$, les électrons vont, *en moyenne*, se déplacer du milieu 1 vers le milieu 2, et charger négativement le milieu 2. Ce déplacement fait naître une force électrostatique qui tend à repousser les électrons vers le milieu 1. L'état d'équilibre dynamique est atteint lorsqu'il passe autant d'électrons dans un sens que dans l'autre. La période transitoire étant très courte, l'excès d'électrons dans le milieu 2 est resté au voisinage de l'intersurface ; d'où l'existence d'une couche double c'est-à-dire de *deux couches de même densité surperficielle, mais de signes contraires* (la partie positive dans 1 étant constituée par un manque d'électrons) ; les nombres N_1 et N_2 n'ont sensiblement pas varié (sauf, naturellement, très près de l'intersurface) mais il existe entre les deux métaux une *différence de potentiel au contact.*

Imposons un champ électrique permanent, dirigé par exemple de 2 vers 1 et normal à S. D'autres électrons vont, pendant une période transitoire, passer de 1 vers 2 ; à l'équilibre les deux faces de la couche double auront une nouvelle charge, différente de celle relative au cas ci-dessus, de façon à compenser la nouvelle différence de potentiel électrostatique entre les deux métaux. Naturellement, à l'in-

térieur des métaux la distribution s'établira de façon que le champ électrique résultant soit nul.

Supposons maintenant le champ imposé variable de période petite par rapport à la durée (pratique) du phénomène transitoire, bien que suffisamment grande pour avoir toujours une inertie négligeable des électrons (conducteur supposé ohmique).

Soient P_1 et P_2 deux plans parallèles à S, situés respectivement dans 1 et 2, au voisinage de l'intersurface.

Avec les hypothèses faites, les courants qui traversent P_1 et P_2 sont :

$$i_1 = \varkappa_1 e_1 \qquad\qquad i_2 = \varkappa_2 e_2.$$

De là résulte que la couche double n'est plus symétrique ; les charges positive et négative de cette couche ne sont plus égales ; au voisinage de l'intersurface, la *densité électrique* n'est plus nulle et nous avons :

$$d\sigma = (i_2 - i_1)dt = (\varkappa_2 e_2 - \varkappa_1 e_1)dt.$$

Nous voyons donc que la charge superficielle, obtenue par le raisonnement direct du *a*), s'ajoute à la couche double au contact.

[§ 6]. **Relations de passage pour deux milieux absorbants quelconques au contact.** — Nous devons utiliser la relation :

$$\frac{\partial m_y}{\partial x} - \frac{\partial m_x}{\partial y} = \frac{K_0}{c_0}\frac{\partial e_z}{\partial t} + \frac{4\pi}{c_0} J_z.$$

Pour des ondes sinusoïdales, elle se réduit à une relation algébrique linéaire (4).

Le premier membre de cette relation ne variant pas lorsqu'on passe du milieu 1 au milieu 2, il doit en être de même du second membre. D'où la relation de passage :

$$\boxed{(p_1 - jq_1)\mathcal{E}_{1z} = (p_2 - jq_2)\mathcal{E}_{2z}}$$

qui généralise celle du § 3*b*.

De façon générale, la relation de passage s'écrit :

$$\boxed{\frac{\partial}{\partial t}(K_0 e_{2z} - K_0 e_{1z}) + 4\pi(J_{2z} - J_{1z}) = 0}$$

[§ 7]. **Application des relations de passage à la théorie de la réflexion.** — a) *Remarques générales.* — J'ai déjà signalé (5) que la théorie de la réflexion pouvait se diviser en deux problèmes :

détermination de l'angle de réfraction et du coefficient d'extinction des ondes réfléchie et réfractée ;

détermination des amplitudes et des changements de phase.

Le premier problème peut se traiter par voie géométrique ; le deuxième fait intervenir uniquement les relations de passage tangentielles. Cela m'avait permis, dans le mémoire cité, de laisser de côté les relations de passage relatives aux composantes normales.

Je vais reprendre la question en traitant simultanément les deux problèmes par voie algébrique, c'est-à-dire en utilisant la relation de passage démontrée au § 6. Cela me permettra de simplifier en outre l'exposé de la théorie directe donnée précédemment (6).

b) *Théorie de la réflexion pour deux milieux absorbants au contact.* — Rappelons que les milieux absorbants transmettent deux types d'ondes principales. L'onde que j'ai appelée onde principale 2, et qui va nous servir ici, a son vecteur magnétique polarisé rectilignement dans le plan d'onde, son vecteur électrique polarisé elliptiquement avec une composante longitudinale.

Dans le système algébrique linéaire équivalent au système de Maxwell, faisons :

$$\mathcal{M}_y = \mathrm{M} \qquad \mathcal{E}_y = \mathcal{M}_x = \mathcal{M}_z = 0.$$

M étant l'amplitude réelle du vecteur magnétique.

Nous obtenons immédiatement :

$$\mathcal{E}_z = -c_0 \frac{ja + \alpha}{j\mathrm{VK}_0(p - jq)} \mathrm{M} \text{ (de la relation 3)}$$

$$\mathcal{E}_x = c_0 \frac{jc + \gamma}{j\mathrm{VK}_0(p - jq)} \mathrm{M} \text{ (de la relation 1)}.$$

Les notations du mémoire ont été légèrement modifiées, comme indiqué note (7).

Le système linéaire ainsi simplifié nous donne aussi la vitesse de propagation :

$$\mathrm{V} = c_0 \sqrt{\frac{1 - (\alpha^2 + \gamma^2)}{\mathrm{K}_0 p \mu}}.$$

Revenons maintenant au problème de la réflexion, et supposons l'onde incidente du type précédent, le vecteur magnétique étant normal au plan d'incidence.

Caractérisons les ondes incidente et réfractée par les indices 1 et 2, l'onde réfléchie par l'exposant prime. Nous avons les diverses composantes complexes suivantes :

onde incidente :

$$\mathcal{M}_y = \mathrm{M} \qquad \mathcal{E}_x = c_0 \frac{jc_1 + \gamma_1}{j\mathrm{V}_1\mathrm{K}_0(p_1 - jq_1)} \mathrm{M} \qquad \mathcal{E}_z = -c_0 \frac{ja_1 + \alpha_1}{j\mathrm{V}_1\mathrm{K}_0(p_1 - jq_1)} \mathrm{M}$$

onde réfléchie :

$$\mathfrak{M}'_y = \mathfrak{M}' \quad \mathcal{E}'_x = -c_0 \frac{jc_1 + \gamma_1}{jV_1K_0(p_1 - jq_1)} \mathfrak{M}' \quad \mathcal{E}'_z = -c_0 \frac{ja_1 + \alpha_1}{jV_1K_0(p_1 - jq_1)} \mathfrak{M}'$$

onde réfractée :

$$\mathfrak{M}_{2y} = \mathfrak{M}_2 \quad \mathcal{E}_{2x} = c_0 \frac{jc_2 + \gamma_2}{jV_2K_0(p_2 - jq_2)} \mathfrak{M}_2 \qquad \mathcal{E}_{2z} = -c_0 \frac{ja_2 + \alpha_2}{jV_2K_0(p_2 - jq_2)} \mathfrak{M}_2.$$

Nous devons mettre le signe — devant l'expression de $\mathcal{E}'_x$ car les coefficients γ_1 et c_1 ont le signe contraire de ceux de $\mathcal{E}_x$, tout en ayant la même valeur absolue.

Prenons M comme unité ; les relations de passage s'écrivent :

$$(1) \qquad 1 + \mathfrak{M}' = \mathfrak{M}_2$$

$$(2) \qquad \frac{jc_1 + \gamma_1}{V_1(p_1 - jq_1)}(1 - \mathfrak{M}') = \frac{jc_2 + \gamma_2}{V_2(p_2 - jq_2)} \mathfrak{M}_2$$

$$(3) \qquad \frac{ja_1 + \alpha_1}{V_1}(1 + \mathfrak{M}') = \frac{ja_2 + \alpha_2}{V_2} \mathfrak{M}_2$$

la relation (3) tenant compte de la formule du § 6 (relation de passage).

Faisons le rapport membre à membre des relations (1) et (3) ; nous obtenons les deux relations réelles :

$$\frac{a_1}{V_1} = \frac{a_2}{V_2} \qquad \frac{\alpha_1}{V_1} = \frac{\alpha_2}{V_2}.$$

Joignons ces relations à l'expression donnée plus haut pour la vitesse de propagation, nous obtenons :

$$\frac{\sin i}{\sin r} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \sqrt{p\mu \frac{1 - (\alpha_1^2 + \gamma_1^2)}{1 - (\alpha_2^2 + \gamma_2^2)}}.$$

Ce sont les lois de la réfraction (8).

Posons ensuite :

$$\frac{jc_2 + \gamma_2}{jc_1 + \gamma_1} \frac{p_1 - jq_1}{p_2 - jq_2} \frac{V_1}{V_2} = \mathcal{K}_2.$$

Les relations (1) et (2) se réduisent à :

$$1 + \mathfrak{M}' = \mathfrak{M}_2 \qquad 1 - \mathfrak{M}' = \mathcal{K}_2 \mathfrak{M}_2$$

d'où :

$$\mathfrak{M}' = \frac{1 - \mathcal{K}_2}{1 + \mathcal{K}_2} \qquad \mathfrak{M}_2 = \frac{2}{1 + \mathcal{K}_2}.$$

Ce sont les formules générales qui donnent les amplitudes et les phases pour deux milieux absorbants au contact.

Le cas de l'onde principale 1 se traiterait de la même manière avec d'ailleurs une écriture plus simple ; la relation de passage qu'il fait

intervenir (composantes normales du vecteur magnétique) est la même que pour les diélectriques.

Le lecteur notera la simplicité de calcul de cette théorie directe, qui, à partir des relations de Maxwell, nous donne, dans le cas le plus général, la constitution des ondes qui se propagent et la solution complète du problème de la réflexion et de la réfraction.

Ainsi simplifiée, la *théorie directe de la réflexion me semble pouvoir être transportée sans difficulté dans l'enseignement supérieur de l'optique*, où elle remplacerait avantageusement la méthode des indices complexes.

Je serais heureux d'avoir ainsi contribué à rendre plus accessible cette partie de l'optique que beaucoup d'étudiants considèrent comme un rébus.

c) *Cas particulier où le premier milieu seul est absorbant.* — Afin que la théorie directe puisse être, sans difficulté, transportée dans l'enseignement, indiquons rapidement la marche à suivre pour obtenir les formules relatives au présent cas particulier, pratiquement très important.

Nous avons ici :

$$q_1 = \alpha_1 = \gamma_1 = 0.$$

La loi de la réfraction nous montre que $\alpha_2 = 0$.

Raisonnons par exemple sur l'onde principale 2 et calculons l'amplitude complexe de l'onde réfléchie.

Le numérateur de $\mathfrak{M}'$ s'écrit :

$$\frac{p_1}{p_2 - jq_2}\,\frac{1}{\cos i}\left[\frac{p_2 - jq_2}{p_1}\cos i - \sqrt{\frac{p\mu}{1-\gamma_2^2}}\,(c_2 - j\gamma_2)\right]$$
$$= \frac{p_1}{p_2 - jq_2}\,\frac{1}{\cos i}\left[p\left(1 - j\,\frac{q_2}{p_2}\right)\cos i - \nu + j\chi\right]$$

à la condition de poser :

$$\nu = c_2\sqrt{\frac{p\mu}{1-\gamma_2^2}} \qquad \chi = \gamma_2\sqrt{\frac{p\mu}{1-\gamma_2^2}}.$$

De cette écriture, nous tirons :

$$\mathfrak{M}' = \frac{p\left(1 - j\,\frac{q_2}{p_2}\right) - \nu + j\chi}{p\left(1 - j\,\frac{q_2}{p_2}\right) + \nu - j\chi}.$$

Nous obtiendrons des formules analogues pour l'autre onde principale et pour les amplitudes des autres vecteurs. Pour l'étude des formules, le calcul numérique des variables ν et χ, l'introduction des paramètres ν_0 et χ_0, je renvoie au mémoire cité note (4). Les formules de

la réflexion vitreuse, et spécialement les formules de la réflexion totale, se déduisent immédiatement comme cas particuliers.

J'utilise cette méthode d'exposition dans un ouvrage d'ensemble qui, je l'espère, paraîtra sous peu dans les Editions de la *Revue d'Optique*.

APPENDICE

[§ 8]. **Transformation des relations de passage en relativité restreinte.** — Je sortirais du cadre du présent article en développant cette question un peu spéciale. Je pense toutefois rendre service à certains lecteurs en posant le problème et en signalant un point de départ bibliographique.

Soient $o_1x_1y_1z_1t_1$ et $o_2x_2y_2z_2t_2$ deux systèmes de référence propres, au sens de la Relativité restreinte (ou de la Mécanique classique, ce qui revient au même).

Deux milieux 1 et 2, au contact suivant une surface Σ, sont supposés fixes l'un par rapport à l'autre et fixes dans $o_2x_2y_2z_2$.

Nous désirons exprimer les relations de passage dans le langage du système $o_1x_1y_1z_1t_1$ afin de pouvoir par exemple, les appliquer à l'étude des lois de la réflexion sur une intersurface mobile.

Le lecteur intéressé par ces questions pourra se reporter à l'ouvrage de von Laue (9) sur la Relativité, où il trouvera quelques indications générales.

[§ 9]. **Remarques sur la méthode de Shelkunoff ; comparaison avec la théorie directe.** — Cet auteur (10) a montré que les problèmes de réflexion et de réfraction d'ondes sur l'intersurface qui sépare deux milieux indéfinis peuvent se ramener à des problèmes analogues de la théorie des lignes.

Ses conceptions ont été introduites en France particulièrement par M. Haubert (11) qui les a complétées sur certains points. La méthode est intéressante, car elle est absolument indépendante de la théorie classique ; comme la méthode directe que j'ai proposée, elle fait apparaître certaines imperfections inhérentes à l'emploi des indices complexes.

Quels sont les avantages respectifs de la théorie directe et de la théorie de Shelkunoff ?

Les deux théories ont, sur l'emploi des indices complexes, des avantages communs :

— elles définissent avec clarté et précision les paramètres utilisés et leur développement ne contient aucune coupure logique ;

— elles sont applicables au cas de deux milieux absorbants au

contact et fournissent des valeurs correctes pour toutes les amplitudes et phases cherchées.

La théorie de Shelkunoff présente, pour les ingénieurs des transmissions, entraînés à la pratique des lignes, le grand avantage de ramener les problèmes de réflexion d'ondes à des questions familières.

Mais cet avantage devient un inconvénient pour la plupart des ingénieurs ou physiciens qui s'occupent des problèmes de réflexion. Pour eux, la méthode de Shelkunoff est une théorie indirecte, qui nécessite l'étude préalable de la théorie des lignes, et divise l'attention entre deux ordres de phénomènes. Ce défaut est particulièrement gênant pour les opticiens.

La théorie directe reste toujours très près des phénomènes étudiés et précise les hypothèses simplificatrices introduites en cours de route. Elle se prête à des généralisations qui paraissent impossibles ou du moins bien difficiles en théorie classique et même en théorie de Shelkunoff : cas où le champ magnétique de l'onde agit sur le déplacement des ions, cas où les milieux sont plongés dans un champ magnétique constant,...

Il est probable d'après les remarques précédentes, que les deux méthodes seront employées concurremment, suivant la nature des problèmes et la formation des auteurs. D'ailleurs, ainsi que me l'écrivait récemment M. Haubert, la comparaison de la propagation dans l'espace et sur les lignes est intéressante en soi.

[§ 10]. Sur une question d'antériorité relative à la méthode des indices complexes ; controverse entre Cauchy et Mac-Cullagh. — Dans le mémoire sur la réflexion sélective, j'ai désigné la méthode des indices complexes sous le nom de méthode de Cauchy. J'avais adopté cette dénomination, généralement admise par les auteurs français actuels, sans en vérifier le bien-fondé. Mon but était en effet la critique de la méthode, non une étude historique ; les discussions d'antériorité présentent d'ailleurs peu d'intérêt pour le physicien. Toutefois, mentionner seulement le nom de Cauchy revient à admettre implicitement que la théorie de la réflexion par les corps opaques lui est due.

Pour ne pas chagriner nos amis d'Outre-Manche, précisons que cette théorie peut tout aussi bien être attribuée à Mac-Cullagh. Voici quelques précisions.

La publication par Cauchy de sa « Note sur la quantité de lumière réfléchie sous les diverses incidences par les surfaces des corps opaques et spécialement des métaux » (*C. R.*, 15 avril 1839, 8, 553 ; *Œuvres complètes*. G. Villars, [1], 4, p. 312) lui attira une réclamation de priorité de la part de Mac-Cullagh (lettre de M. Mac-Cullagh à M. Arago ; *C. R.*, 17 juin 1839, 8, 961). Cauchy répondit par ses

« Observations de M. A. Cauchy sur la Lettre de M. Mac-Cullagh » (*C. R.*, 17 juin 1839, 8, 965; *Œuvres complètes*, [1], 4, p. 333).

De la discussion il semble résulter que les deux savants ont obtenu les formules de la réflexion vers la même date. Les premières publications sur le sujet sont : pour Mac-Cullagh du 24 octobre 1836 (*Proc. Ir. Ac.*), pour Cauchy du 11 avril 1836 (*C. R. Paris*). Mais la lecture des mémoires montre clairement que la priorité ne revient ni à l'un ni à l'autre; chacun d'eux a découvert les formules en ignorant très vraisemblablement les résultats de l'autre.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. A. Stratton. — *Electromagnetic theory*. Ist ed., 6th impr., N. Y., 1941, 34-38 et 483-486.

Je signale en passant que ce livre donne une formule inexacte pour la réflexion vitreuse totale (p. 498, amplitude du vecteur électrique polarisé elliptiquement, soit $E_1 \parallel$); l'inexactitude provient d'une généralisation des formules (3), p. 491, valables seulement pour les ondes transversales ordinaires. Le lecteur pourra se reporter à mon mémoire sur les ondes évanescentes (*Revue d'Optique*, 1948, 27, n° 4, 210).

(2) H. Bouasse. — *Propagation de la lumière*. Delagrave, 1925, 385.

(3) Le lecteur trouvera des précisions dans les deux livres remarquables :

Pierre Duhem. — *Leçons sur l'électricité et le magnétisme*. G.-Villars, 1891, **1**, 445 477.

Marcel Brillouin. — *Propagation de l'électricité*. Hermann, 1904, 147-158.

La question est signalée aussi, mais avec beaucoup moins de détails, dans Bouasse. *Etude du champ magnétique*. Delagrave.

(4) H. Arzeliès. — Réflexion sélective et réflexion métallique. *Annales de Physique*, mars-avril 1947, 133-194.

Le système algébrique linéaire est donné p. 139. Par suite de la nouvelle écriture des relations de Maxwell, il faut diviser les deuxièmes membres par c_0; cela est d'ailleurs sans importance ici.

(5) Mémoire cité, p. 145.

(6) Mémoire cité, p. 151.

(7) Les lettres α, β, γ sont remplacées par a, b, c: les lettres α_1, β_1, γ_1 par α, β, γ.

(8) Obtenues par un raisonnement géométrique direct dans le mémoire cité, p. 146, sous une forme plus particulière.

(9) von Laue. — *La théorie de la relativité* (traduction française par G. Létang; G.-Villars, 1924, **1**, 191-194).

(10) S. A. Shelkunoff. — The impedance concept and its applications to problems of reflection, refraction and power absorption. *Bell Syst. Techn. Journ.*, janvier 1938, **17**, n° 1, 17.

S. A. Shelkunoff. — *Electromagnetic waves.* Van Nostrand, New-York.

(11) A. Haubert. — L'extension du concept d'impédance et la propagation des ondes électromagnétiques. *Annales des Télécommunications*, juillet 1947, 2, n° 7, 1-12.

ERRATUM

(*Annales de Physique*, Sept.-Oct. 1947, p. 518). Sur la figure 1 changer le sens de l'axe OX'.

CONSTRUCTION D'OSCILLATEURS NON LINÉAIRES SINUSOIDAUX PAR LA MÉTHODE DE L'AXE MOBILE

Par JEAN ABELÉ

SOMMAIRE. — L'auteur définit l'*amplitude* d'un oscillateur régi par une équation différentielle du second ordre (ou d'un ordre supérieur), dans le cas où cette amplitude varie en fonction du temps, par *le lieu des maxima* d'une famille d'oscillations, ce qui en fait une *fonction continue du temps*.

Il applique ensuite cette définition à l'oscillateur *linéaire*, en donne une représentation cinématique par vecteur tournant et déduit de cette représentation un *procédé de construction* de l'oscillateur linéaire.

Il montre enfin que cette définition et ce procédé de construction peuvent être étendus, grâce à une généralisation des hypothèses initiales, à une classe d'oscillateurs *non-linéaires*, susceptibles de posséder des régimes stationnaires *rigoureusement sinusoïdaux*.

A cette classe appartiennent les oscillateurs *à contrôle d'amplitude*. L'auteur indique un des procédés techniques qui permettent de leur appliquer les équations générales auxquelles conduit la construction proposée et précise la forme que prennent alors ces équations.

INTRODUCTION

Dans tous les oscillateurs à lampes électroniques où les oscillations s'amorcent d'elles-mêmes par un dispositif d'autoexcitation, l'amplitude croîtrait indéfiniment si les relations existant entre les courants et les tensions des différents circuits étaient rigoureusement linéaires. Un état vibratoire stationnaire ne peut s'établir et se maintenir que par suite d'une non-linéarité quelconque provenant : soit du circuit oscillant, par variation d'inductance, de capacité ou de résistance ; soit des lampes, par variation de pente de la caractéristique du courant d'anode ou du courant de grille.

La variation de ces divers paramètres peut elle-même être liée *à la variation de la valeur instantanée* des courants et des tensions. Elle

possède alors le caractère périodique de ces grandeurs et s'effectue à la même fréquence. Mais elle peut aussi être liée *à la variation de leurs valeurs efficaces ou de leurs valeurs maxima*. Elle peut alors s'effectuer à un rythme beaucoup plus lent que celui des oscillations. Par exemple : une variation de résistance peut être provoquée par une élévation de température due à l'augmentation de l'intensité efficace d'un courant ; une variation de capacité peut être engendrée par le déplacement de l'armature mobile d'un électromètre placé entre deux points d'un circuit, ce déplacement étant fonction de la tension efficace existant entre ces deux points ; la pente d'une caractéristique d'anode peut être modifiée par une variation de la polarisation continue de la grille, cette variation étant produite par la charge progressive d'un condensateur shunté intercalé dans son circuit, et c'est alors la valeur maxima de la tension de la grille qui intervient. Tous ces phénomènes comportent une inertie qu'on peut rendre très supérieure à celle qui règle la fréquence excitée.

Il est même possible d'obtenir, moyennant certaines précautions, que la limitation de l'amplitude soit due *à la seule variation de valeurs efficaces ou maxima*, en sorte que la résistance négative insérée dans le circuit oscillant par le dispositif d'autoexcitation soit complètement indépendante des valeurs instantanées du courant et de la tension et ne dépende *que de l'amplitude de ces grandeurs alternatives*. L'oscillateur ainsi réalisé est dénommé : « Oscillateur à contrôle d'amplitude », ou encore : « Oscillateur à amplitude autostabilisée ». Il jouit de propriétés remarquables dont la principale est d'associer la stabilité de l'amplitude et la stabilité de la fréquence, alors que, dans les oscillateurs contrôlés par les grandeurs instantanées, ces deux stabilités varient généralement en sens inverse.

Les avantages de cette méthode d'entretien ne sont d'ailleurs pas réservés aux oscillateurs électriques, auxquels les radiotechniciens l'appliquent avec succès en utilisant le plus souvent des résistances douées d'un coefficient de température élevé et disposées en pont équilibré [1]. Nous avons montré nous-même dans notre thèse qu'il est possible d'adapter cette méthode d'entretien aux oscillations mécaniques d'un pendule. Outre l'intérêt évident que présente cette application en vue de la précision des mesures chronométriques — la fréquence propre du pendule n'étant pas influencée par les paramètres d'entretien lorsque l'amplitude-limite est atteinte — les mesures mécaniques et électriques sont facilitées par la valeur de la période (une seconde) et celle encore plus grande de la constante de temps du dispositif de contrôle par l'amplitude. Toutes les particularités de la méthode peuvent alors aisément faire l'objet de vérifications et de mesures [2].

L'étude théorique de ce système d'entretien réserve au physicien un intérêt encore plus grand que sa réalisation et son étude techni-

que, car elle lui pose un triple problème : celui de la définition de l'*amplitude* d'une grandeur oscillatoire, conçue comme *fonction continue du temps* ; celui de l'introduction de cette grandeur dans une équation différentielle représentant le fonctionnement dynamique d'un oscillateur à contrôle d'amplitude ; enfin celui de l'intégration approchée de cette équation.

Les difficultés inhérentes à ces trois problèmes ont été bien mises en lumière par le premier auteur qui, à notre connaissance, ait clairement proposé la méthode d'autostabilisation de l'amplitude. Voici en effet comment s'exprime L. B. Arguimbau au sujet du dispositif décrit par lui sous le nom, d'ailleurs équivoque, d'« oscillateur linéaire » :

« Dans le cas de l'oscillateur linéaire, écrit-il, il convient de faire usage du concept physique d'amplitude instantanée d'une fonction périodique... L'amplitude instantanée peut être décrite comme la valeur maxima se prolongeant au cours de chaque cycle de haute fréquence de la fonction périodique ; on suppose que la variation relative de la valeur de ce maximum, d'un cycle au suivant, est très faible.

« Ce concept permet de considérer la tension issue du détecteur comme une fonction de l'amplitude et l'amortissement est ainsi rendu dépendant de l'amplitude. On pensera que l'introduction de l'idée d'amplitude instantanée, quantité qu'il est malaisé d'exprimer analytiquement, entraînera des difficultés et c'est le cas. Les méthodes classiques procédant par équations différentielles ne sont pas directement applicables au cas d'un circuit d'accord dont l'amortissement est fonction de l'amplitude » [3].

Nous avons tenté cependant à plusieurs reprises de résoudre ce triple problème. Avant d'aborder la méthode qui doit faire l'objet de la présente publication, rappelons brièvement celle que nous avons utilisée dans notre thèse, en disant pourquoi nous croyons devoir l'abandonner.

Soit :

$$\frac{z''}{\omega^2} + 2R\frac{z'}{\omega} + z = 0 \qquad (1)$$

une équation différentielle du second ordre, équation dans laquelle z est une variable de dimension quelconque, z' sa dérivée première et z'' sa dérivée seconde par rapport au temps, ω une constante de dimension T^{-1}, et R une fonction indéterminée de z et de $\frac{z'}{\omega}$.

Si nous supposons $R = 0$, l'intégrale de (1) est :

$$z = A\cos(\omega t + \varphi). \qquad (2)$$

Le coefficient A, habituellement désigné sous le nom d'« amplitude », est une des deux constantes arbitraires introduites par l'inté-

gration de (1). Il représente le maximum, soit de z, soit de $\frac{z'}{\omega}$. Il est aussi égal à la racine carrée de la somme $z^2 + \left(\frac{z'}{\omega}\right)^2$, proportionnelle à l'énergie totale constante de l'oscillateur.

Si nous supposons $R \neq 0$, la quantité $\sqrt{z^2 + \left(\frac{z'}{\omega}\right)^2}$ n'est plus constante, mais elle s'identifie encore avec les maxima successifs de z puisque z est maximum lorsque z' s'annule. On peut donc songer à utiliser cette expression pour représenter le *concept empirique d'amplitude*, tel que nous le trouvons décrit dans le texte cité ci-dessus.

Il devient alors possible de former une équation analogue à l'équation classique de Van der Pol, en écrivant que la fonction R, présente dans l'équation (1), varie en sens inverse de la quantité $\sqrt{z^2 + \left(\frac{z'}{\omega}\right)^2}$.

Ecrivons par exemple :

$$(3) \qquad \frac{z''}{\omega^2} - 2\varepsilon\left[1 - \sqrt{z^2 + \left(\frac{z'}{\omega}\right)^2}\right]\frac{z'}{\omega} + z = 0. \qquad (\varepsilon = \text{constante})$$

On voit que le coefficient de $\frac{z'}{\omega}$, négatif quand l'amplitude est inférieure à l'unité, s'annule pour une amplitude égale à l'unité et devient positif pour toute valeur supérieure à l'unité. L'oscillation est rigoureusement sinusoïdale pour l'amplitude unitaire et tout écart de l'amplitude de part et d'autre de l'unité provoque un amortissement qui l'y ramène [1].

Nous avons là une première solution du problème posé par Arguimbau, mais elle est encore très imparfaite. Il est facile en effet de vérifier que la courbe qui donne la variation de l'expression $\sqrt{z^2 + \left(\frac{z'}{\omega}\right)^2}$ en fonction du temps et la courbe donnant z en fonction de t, non seulement ont un point commun en chaque maximum de celle-ci, mais que de plus en chaque point commun la première est *tangente à la seconde*. Il en résulte que la courbe adoptée comme expression de l'amplitude ne peut croître ou décroître que par une série de paliers horizontaux. Cette forme « en escalier » répugne à la régularité et à l'apériodicité qu'imposent à la fonction chargée d'exprimer analytiquement le concept physique d'amplitude aussi bien

[1] Par un cheminement de pensée distinct du nôtre et exposé par lui-même dans une *Conférence du Palais de la Découverte* [4], Van der Pol avait été amené avant nous à écrire une équation qui ne diffère de l'équation (3) que par la suppression du radical.

l'intuition géométrique que l'inertie, par hypothèse élevée, du dispositif expérimental.

Un notable perfectionnement peut être apporté à cette première tentative en introduisant dans la forme quadratique placée sous le radical un terme rectangle contenant en coefficient la fonction indéterminée R. Il suffit alors, pour déterminer cette fonction, d'écrire la relation de proportionnalité :

$$(4) \qquad R = -\varepsilon\left[1 - \sqrt{z^2 + 2Rz\frac{z'}{\omega} + \left(\frac{z'}{\omega}\right)^2}\right].$$

En résolvant l'équation (4), qui est du second degré en R, et en transportant dans l'équation (1) la racine qui correspond à la valeur positive du radical, on obtient une équation, plus complexe que l'équation (3), mais qui serre de beaucoup plus près la réalité.

C'est ce que nous avons fait dans notre thèse et l'étude que nous y avons donnée de l'équation ainsi obtenue a été depuis reprise et généralisée par J. Haag [5].

Cette solution présente cependant plusieurs inconvénients dont voici le principal. Ce n'est que dans le cas où R est *constant*, que la courbe donnant la variation en fonction de t du radical figurant dans (4) est *complètement* exempte de toute ondulation. Il en résulte que, pour tout oscillateur *non linéaire*, les diverses expressions analytiques déduites de la relation (4) en introduisant des coordonnées polaires (ρ, θ) contiennent des fonctions périodiques de θ qui les compliquent inutilement et rendent les calculs d'approximation longs et fastidieux. Nos recherches d'une autre forme quadratique du même type que celle qui se trouve sous le radical de (4), mais dont la variation soit strictement apériodique, ont été vaines. C'est alors qu'un travail entrepris dans un autre domaine [6] nous a donné l'idée de conduire tout autrement nos recherches.

Il nous est clairement apparu qu'il fallait aborder de front le problème fondamental qui est à l'origine des difficultés signalées par L. B. Arguimbau et qui consiste à *définir comme une fonction continue du temps le maximum d'une variable oscillatoire* telle que z, alors que la notion même de maximum ne s'applique, dans le cas d'une fonction périodique, qu'à une suite *discontinue* de valeurs particulières de cette fonction.

Si le problème paraît insoluble autrement que par une convention plus ou moins arbitraire, c'est qu'il a été malencontreusement limité à l'étude d'une *intégrale particulière* de l'équation différentielle définissant l'oscillateur. C'est un *problème tronqué*, de là provient son apparente insolubilité. Restituons-lui la généralité qui lui convient et la solution apparaîtra immédiatement.

Le fonctionnement dynamique de tout autooscillateur s'exprime

par une équation différentielle du second ordre ou d'un ordre plus élevé, dont la solution générale contient au moins deux constantes arbitraires qu'on peut exprimer en fonction de l'*amplitude initiale* et de la *phase initiale*. Si, en vue de préciser le concept d'amplitude, il convient d'adopter provisoirement une valeur quelconque mais fixe de l'amplitude initiale, *il n'y a aucune raison de fixer la phase initiale*. Si nous la laissons indéterminée en lui faisant jouer le rôle d'un *paramètre*, la solution de l'équation différentielle est alors une famille simplement infinie de courbes et l'amplitude peut être définie comme *le lieu géométrique des maxima de cette famille*. C'est une fonction continue $Z(t)$, définie pour chaque valeur de t *sans aucun arbitraire*.

Une fois cette définition donnée, il convient de restituer à l'amplitude initiale sa primitive indétermination. On constitue ainsi une *famille simplement infinie de lieux géométriques des maxima* qui assure à la détermination de l'amplitude Z, comme à celle de la fonction z, l'exact degré de généralité que postulent les lois de la mécanique.

La méthode que nous venons d'exposer est implicitement utilisée par les auteurs qui, ayant affaire à une expression de la forme :

$$z = f(t) \cos(\omega t + \varphi), \tag{5}$$

considèrent la fonction $f(t)$ comme définissant l'amplitude de la variable z. En effet $f(t)$ est l'ordonnée de l'*enveloppe*, c'est-à-dire du *lieu géométrique des points caractéristiques* de la famille de courbes définie par (5) en y considérant φ comme un paramètre.

Lorsque l'amortissement est faible, le lieu géométrique des maxima et l'enveloppe, correspondant à une même valeur de la constante d'intégration qui détermine l'amplitude initiale, sont deux courbes très voisines l'une de l'autre. Si l'on ne recherche que la représentation mathématique d'un phénomène expérimental étudié isolément, il est permis de confondre ces deux courbes chaque fois que l'imprécision des mesures en masque la distinction. Il en va tout autrement *dans une étude déductive*. Les maxima d'une fonction pseudopériodique constituent des valeurs beaucoup plus importantes pour l'intelligence des phénomènes que les points caractéristiques (¹). Toute l'étude qui suit justifie cette affirmation et nous dispense d'insister.

En voici le plan. Nous commençons par appliquer la définition de l'amplitude que nous venons de donner à l'oscillateur exponentielle-

(¹) Les phénomènes dont il s'agit sont les phénomènes d'*autooscillation*. Nous n'excluons donc pas que dans d'autres problèmes, par exemple celui de la modulation d'une oscillation par une action périodique indépendante du maître-oscillateur et sans réaction sur lui, la considération des courbes-enveloppes ne puisse intervenir utilement.

ment amorti, ou *oscillateur linéaire*, et nous en étudions une représentation cinématique par vecteur tournant. Puis, de cette représentation nous déduisons un *procédé de construction de l'oscillateur linéaire*.

Nous montrons ensuite comment cette définition et ce procédé de construction peuvent être étendus, grâce à une généralisation convenable des hypothèses initiales, à une classe d'oscillateurs *non linéaires* susceptibles de posséder des régimes stationnaires *rigoureusement sinusoïdaux*. C'est à cette classe qu'appartiennent les *oscillateurs à contrôle d'amplitude*. Nous indiquons un des procédés techniques qui permettent de leur appliquer les équations générales auxquelles conduit la construction proposée et nous précisons la forme que prennent alors ces équations.

I

Définition et représentation géométrique de l'amplitude de l'oscillateur linéaire.

1. — Si dans l'équation (1) nous posons $R = a$, a étant une constante, positive ou négative, inférieure en valeur absolue à l'unité, cette équation est linéaire et admet comme solution :

$$z = \mathrm{A}e^{-a\omega t}\cos\left(\omega\sqrt{1-a^2}t+\varphi\right). \tag{6}$$

Contrairement au vocabulaire employé par L. B. Arguimbau dans le texte cité ci-dessus, nous réservons au système régi par (6) le nom d'« oscillateur linéaire ».

Si nous considérons provisoirement, ainsi qu'il a été convenu, A comme une constante déterminée et φ comme un paramètre, l'équation (6) représente une famille infinie de sinusoïdes amorties dont les maxima ont lieu à des instants déterminés par la condition :

$$z' = -\mathrm{A}\omega e^{-a\omega t}\left[a\cos\left(\omega\sqrt{1-a^2}t+\varphi\right)+\sqrt{1-a^2}\sin\left(\omega\sqrt{1-a^2}t+\varphi\right)\right]=0$$

satisfaite par :

$$\mathrm{tg}\left(\omega\sqrt{1-a^2}t+\varphi\right)=\frac{-a}{\sqrt{1-a^2}} \tag{7}$$

ou, en ne considérant que les maxima, par :

$$\cos\left(\omega\sqrt{1-a^2}t+\varphi\right)=\sqrt{1-a^2}. \tag{7 bis}$$

En substituant cette valeur du cosinus dans l'équation (6) on élimine φ et l'équation obtenue :

$$\mathrm{Z} = \mathrm{A}\sqrt{1-a^2}e^{-a\omega t} \tag{8}$$

est l'équation du lieu géométrique des maxima de z. C'est une exponentielle, croissante pour $a < 0$ et décroissante pour $a > 0$, dont les ordonnées sont égales à celles de la branche positive de l'enveloppe multipliées par le facteur $\sqrt{1 - a^2}$ toujours plus petit que l'unité.

Le lieu géométrique des minima est une exponentielle symétrique de la précédente par rapport à l'axe des temps ; mais dans l'étude des oscillateurs comportant des résistances « visqueuses » l'amplitude doit être considérée comme une grandeur *essentiellement positive* car, étant asymptotique à zéro, elle ne peut changer de signe en s'annulant. C'est pourquoi nous considérerons l'amplitude comme définie par le seul lieu géométrique des *maxima* de z.

Si nous restituons maintenant à la constante A son indétermination essentielle en lui faisant jouer dans l'équation (8) le rôle d'un paramètre cette équation est celle d'une famille infinie d'exponentielles se déduisant les unes des autres par une dilatation de l'échelle des ordonnées ou par une translation parallèle à l'axe des abscisses.

La famille des exponentielles qui vérifient la définition de l'amplitude comme lieu géométrique des maxima est identique à la famille de celles qui vérifient la définition de l'enveloppe, mais cette identité ne s'étend pas aux deux courbes déterminées dans l'une et l'autre famille par le choix d'une valeur particulière de A. Une option s'impose, ainsi que nous l'avons observé dans l'Introduction en indiquant les raisons de notre choix.

2. — Une interprétation géométrique classique de l'équation (6) considère z comme la projection orthogonale sur un axe Oz d'un vecteur tournant autour de O et ayant pour module $Ae^{-a\omega t}$, c'est-à-dire l'ordonnée de l'enveloppe de la famille de courbes définie par (6). L'extrémité M de ce vecteur décrit une courbe dont l'équation en coordonnées polaires (ρ, θ) s'obtient en posant :

$$\theta = \omega\sqrt{1 - a^2}\,t + \varphi \tag{9}$$

d'où :

$$\left\{ \begin{aligned} \rho = Ae^{-a\omega t} = Ae^{-\frac{a}{\sqrt{1-a^2}}(\theta-\varphi)} &= \left(Ae^{\frac{a}{\sqrt{1-a^2}}\varphi}\right)e^{-\frac{a}{\sqrt{1-a^2}}\theta} \\ &= A_1e^{-\frac{a}{\sqrt{1-a^2}}\theta}. \end{aligned} \right. \tag{10}$$

Soit (fig. 1) la courbe correspondant à une valeur particulière de A_1. C'est une spirale logarithmique, décroissante si a est positif. L'angle V, formé par le rayon vecteur prolongé et la tangente menée

en M à la spirale dans le sens des arcs croissants, est constant et obtus. Son complément négatif α est donné par :

$$\text{(11)} \qquad \operatorname{tg} \alpha = \operatorname{cotg} V = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{d\theta} = -\frac{a}{\sqrt{1-a^2}}$$

ou :

$$\text{(11 bis)} \qquad \alpha = \operatorname{Arc} \operatorname{tg} \left(-\frac{a}{\sqrt{1-a^2}}\right).$$

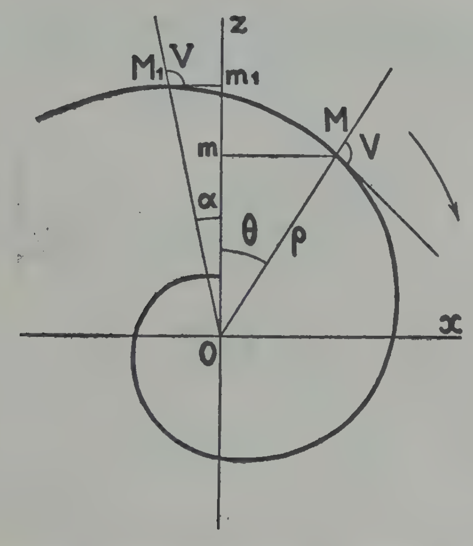


Fig. 1. — Projection orthogonale du rayon vecteur d'une spirale. Le module du rayon vecteur ρ représente, dans le plan cartésien (O, θ, z), l'ordonnée de l'enveloppe d'une famille d'oscillations dont l'ordonnée z est égale à la projection Om.

Les équations (7), (9), (11) montrent que z est maximum (ou minimum) pour $\theta = \alpha$. On le vérifie sur la figure 1 en menant OM_1 faisant avec Oz l'angle α. La tangente en M_1 à la spirale est horizontale et Om_1 est un maximum de Om dans la variation de z en fonction de θ. L'équation (9) montre d'ailleurs que les maxima de z ont lieu simultanément en fonction de θ et en fonction de t. On voit aussi sur la figure 1 que $Z \equiv Om_1 = OM_1 \cos \alpha$. Le module de ρ est donc toujours, au moment où z est maximum, supérieur à la valeur de ce maximum. Les équations (8) et (10) permettent de généraliser et d'écrire, pour toute valeur de t ou de θ :

$$\text{(12)} \qquad \rho = \frac{Z}{\cos \alpha}.$$

Nous retrouvons la distinction entre la définition de l'amplitude par l'enveloppe et la définition par le lieu des maxima.

3. — Conformément à l'option que nous avons faite, nous allons définir *un autre vecteur tournant,* admettant lui aussi z comme projection sur Oz, mais satisfaisant à l'équation :

(13) $$\rho = Z.$$

On voit immédiatement sur la figure 2 que, pour réaliser cette condition, il est nécessaire et suffisant de substituer à la projection

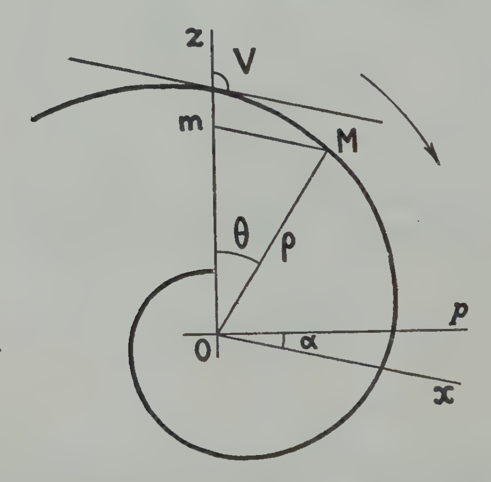


Fig. 2. — Projection oblique du rayon vecteur d'une spirale. Le module du rayon vecteur ρ représente, dans le plan cartésien (O, θ. z), l'ordonnée du lieu des maxima d'une famille d'oscillation dont l'ordonnée z est égale à la projection Om.

orthogonale une *projection oblique*, effectuée parallèlement à un axe Ox faisant avec Oz un angle égal à l'angle V formé par le rayon vecteur et la tangente à la spirale. On peut aussi déterminer l'axe Ox par l'angle $\widehat{pOx}$ pris égal à α, complément de V, à condition de compter positivement $\widehat{pOx}$ en sens inverse de θ.

Bien que OM ne coïncide avec sa projection Om — dont la valeur est alors maxima — que pour une série de valeurs discontinues de θ ($\theta = n\pi$), on peut, pour les raisons exposées plus haut, identifier ρ et Z pour toute valeur de t ou de θ, ce qui justifie l'équation (13).

En remplaçant dans (8) t en fonction de θ, comme nous l'avons fait en (10), il vient :

$$(14) \qquad Z = A_2 e^{-\frac{a}{\sqrt{1-a^2}}\theta} = A_2 e^{\operatorname{tg}\alpha\theta}. \qquad \left(A_2 = A\sqrt{1-a^2}\, e^{\frac{a}{\sqrt{1-a^2}}\varphi}\right)$$

Cette équation, ou l'équation dérivée :

$$(14\ bis) \qquad \frac{dZ}{d\theta} = Z \operatorname{tg} \alpha$$

doit être considérée comme *une relation d'essence géométrique entre l'amplitude et la phase de l'oscillateur linéaire*, à partir de laquelle nous allons voir qu'il est possible de *construire* cet oscillateur.

II

Construction de l'oscillateur linéaire.

4. — Ecrivons d'abord les formules de la projection oblique ([1]).

Soit Oz (fig. 3) un axe vertical, origine de l'angle θ et sur lequel est projeté en $Om = z$ le vecteur tournant $OM = Z$.

Soit Op la perpendiculaire à Oz et Ox l'axe oblique parallèlement auquel est effectuée la projection. Soit V l'angle $\widehat{zOx}$ et α son complément $\widehat{pOx}$, compté positivement en sens inverse de θ. La proportionnalité des côtés aux sinus des angles opposés dans le triangle OmM donne :

$$\frac{Z}{\sin\left(\frac{\pi}{2} + \alpha\right)} = \frac{z}{\sin\left[\frac{\pi}{2} - (\theta + \alpha)\right]}$$

d'où :

$$(15) \qquad z = Z \frac{\cos(\theta + \alpha)}{\cos \alpha}.$$

Les triangles rectangles OpM et Opq donnent :

$$Op = Z \sin \theta = x \cos \alpha$$

([1]) La disposition d'axes que nous adoptons dans le présent mémoire diffère de celle qui a été utilisée dans notre thèse. L'axe vertical est *à la fois* l'axe origine de l'angle θ et l'axe sur lequel est projeté le vecteur tournant, en sorte que la projection est exprimée à l'aide de la fonction cosinus et non plus par la fonction sinus.

Ce changement est corrélatif de l'importance attribuée aux *maxima* de la variable oscillatoire.

d'où :

(16) $$x = Z \frac{\sin \theta}{\cos \alpha}.$$

Le système des équations (14)-(15) détermine z en fonction de θ. D'autre part (16) est lié à la détermination de θ en fonction de t par la remarquable propriété dont jouit la composante x d'être proportionnelle à $\frac{dz}{dt}$. Cette propriété peut se démontrer comme il suit.

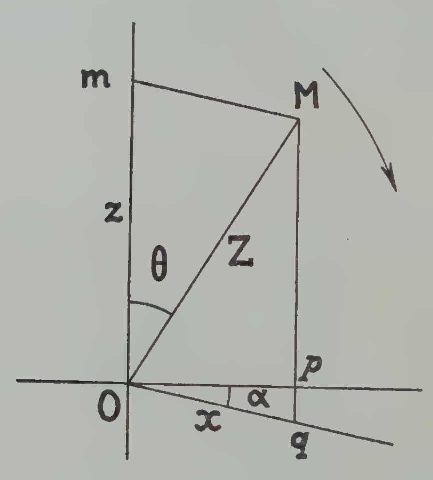


Fig. 3.

La dérivation de (15) donne, en tenant compte de (14 *bis*) :

$$\frac{dz}{d\theta} = \frac{dZ}{d\theta} \frac{\cos(\theta + \alpha)}{\cos \alpha} - \frac{Z}{\cos \alpha} \sin(\theta + \alpha)$$

$$\frac{dz}{d\theta} = \frac{Z}{\cos \alpha} [\operatorname{tg} \alpha \cos(\theta + \alpha) - \sin(\theta + \alpha)]$$

$$\frac{dz}{d\theta} = - \frac{Z}{\cos \alpha} \frac{\sin \theta}{\cos \alpha}.$$

La dérivation de (9) donne :

$$\frac{d\theta}{dt} = \omega\sqrt{1 - a^2} = \omega \cos \alpha$$

d'où :

(17) $$\frac{dz}{dt} \equiv \frac{dz}{d\theta} \cdot \frac{d\theta}{dt} = - \omega Z \frac{\sin \theta}{\cos \alpha} = - \omega x.$$

5. — Réécrivons, en les associant en système, les trois équations (14 *bis*), (15) et (17) :

$$\frac{dZ}{d\theta}=Z\ \text{tg}\ \alpha \tag{18}$$

$$z=Z\ \frac{\cos\ (\theta+\alpha)}{\cos\ \alpha}=Z\ (\cos\theta-\text{tg}\ \alpha\ \sin\theta) \tag{19}$$

$$\frac{dz}{dt}=-\omega Z\frac{\sin\ \theta}{\cos\ \alpha} \tag{20}$$

et démontrons l'équivalence de ce système avec l'équation différentielle du second ordre :

$$\frac{1}{\omega^2}\ \frac{d^2z}{dt^2}-2\ \sin\ \alpha\ \frac{1}{\omega}\ \frac{dz}{dt}+z=0 \tag{21}$$

qui se déduit de (1) en posant : $R=a=-\sin\alpha$ et admet (6) comme solution.

Calculons pour cela $\frac{d^2z}{dt^2}$ en dérivant (20) par rapport à t :

$$\frac{d^2z}{dt^2}\equiv\frac{d}{d\theta}\left(\frac{dz}{dt}\right)\frac{d\theta}{dt}$$

$$\frac{d^2z}{dt^2}=-\frac{\omega}{\cos\ \alpha}\left(\frac{dZ}{d\theta}\sin\theta+Z\cos\theta\right)\omega\cos\alpha$$

$$\frac{d^2z}{dt^2}=-\omega^2Z\ (\text{tg}\ \alpha\ \sin\ \theta+\cos\ \theta). \tag{22}$$

Les équations (22), (20) et (19) permettent alors d'écrire :

$$\begin{cases}\dfrac{1}{\omega^2}\ \dfrac{d^2z}{dt^2}=-Z\ \text{tg}\ \alpha\ \sin\ \theta-Z\cos\ \theta\\ -2\ \dfrac{\sin\ \alpha}{\omega}\ \dfrac{dz}{dt}=2Z\ \text{tg}\ \alpha\ \sin\ \theta\\ z=-Z\ \text{tg}\ \alpha\ \sin\theta+Z\ \cos\ \theta.\end{cases} \tag{23}$$

Il suffit d'ajouter membre à membre les trois équations (23) pour vérifier (21). L'équivalence entre le système d'équations (18)-(19)-(20) et l'équation (21) étant ainsi démontrée, il suit que, *analytiquement*, l'oscillateur linéaire peut indifféremment être défini par celle-ci ou par celui-là. Mais les expressions analytiques ne présentent d'intérêt pour le physicien *que par l'interprétation qu'il leur donne* et c'est dans ce domaine que peuvent apparaître des différences entre deux expressions équivalentes et qu'une préférence peut se justifier.

6. — L'interprétation mécanique de l'équation (21) comme une équation d'équilibre entre trois forces : force d'inertie, résistance visqueuse, force de rappel proportionnelle à l'écart et son interprétation électrique par la seconde loi de Kirchhoff, appliquée aux trois

forces électromotrices de self-induction, d'effet Joule et de capacité, sont classiques et nous nous contentons de les rappeler.

Un essai d'interprétation du système d'équations (18)-(19)-(20) nous conduit aux remarques suivantes :

1° Les deux premières équations du système sont *purement géométriques.* Elles signifient en effet que z est la projection oblique (avec les précisions données) du rayon vecteur d'une spirale logarithmique. Cependant il faut observer qu'en désignant par Z ce rayon vecteur et en le considérant comme une fonction continue définissant l'*amplitude de* z, nous supposons implicitement que l'angle θ n'est pas la variable indépendante mais doit être ultérieurement exprimé en fonction d'une autre variable d'évolution et cela par une équation différentielle du premier ordre.

2° Cette équation différentielle est précisément l'équation (20), qui complète la construction, et la variable indépendante qu'elle introduit *est le temps.* Ainsi, notre construction, géométrique au départ, postule comme par une sorte de nécessité interne de s'achever en mécanique.

Il nous apparaît du plus haut intérêt, tant au point de vue de la physique mathématique qu'à celui de la philosophie scientifique, qu'il soit possible de dissocier l'aspect spatial et l'aspect temporel, qui sont les composantes de la mécanique, et de préciser *où et comment s'introduit cette grandeur énigmatique qu'est le temps.*

Il est vrai que cette précision ne concerne, en ce qui précède, que l'oscillateur *linéaire.* Mais l'extension que nous allons donner à la construction proposée va nous introduire au cœur même du problème de la mesure du temps. On sait en effet qu'aujourd'hui les horloges à quartz, qui sont des autooscillateurs relevant de la théorie que nous élaborons, dépassent en constance et précision de lecture l'horloge terrestre dont elles ont permis de constater les irrégularités. En conséquence le temps, dont la définition doit logiquement précéder la détermination des instruments qui le mesurent, n'est plus le temps sidéral mais *une grandeur idéale que postulent, pour être vérifiables, les lois abstraites de la mécanique.* Le choix de ces lois n'est pas indifférent. Il est clair que les plus aptes à nous introduire à la notion du temps sont celles qui permettent d'en assurer la mesure la plus précise et la plus exacte.

3° Il est remarquable que l'équation (20) introduise le temps en faisant jouer un rôle à la seconde composante déterminée par le système de projection oblique. Ce rôle privilégié introduit une symétrie entre les deux variables z et $\frac{z'}{\omega}$, qui admettent toutes deux même amplitude Z, celle-ci pouvant s'exprimer par la relation symétrique :

$$Z = \sqrt{z^2 - 2 \sin \alpha z \frac{z'}{\omega} + \left(\frac{z'}{\omega}\right)^2}. \tag{24}$$

La relation (24) s'établit aisément à partir des relations (19), (20). Elle est d'autre part facilement interprétable en fonction de la dualité des énergies potentielle et cinétique ou des énergies électrostatique et électromagnétique. Elle est enfin une invitation à considérer $\frac{\varepsilon'}{\omega}$ comme une variable auxiliaire et à l'introduire dans les calculs. C'est ce que nous avons fait dans notre thèse, en insistant sur ces considérations de symétrie. Mais nous avons reconnu depuis qu'elles ne présentent un véritable intérêt que dans le domaine linéaire. Ni la relation (20) ni la relation (24) ne sont susceptibles d'une généralisation qui conserve dans le domaine non linéaire le privilège de la seconde composante [1].

C'est à une autre condition que nous devons satisfaire pour introduire le temps dans la théorie des autooscillateurs à contrôle d'amplitude.

III

Extension aux oscillateurs non linéaires sinusoïdaux de la définition de l'amplitude et de la construction qui en découle.

7. — Précisons d'abord ce que nous entendons par « oscillateurs non linéaires sinusoïdaux ». Ce sont des oscillateurs dont les oscillations présentent, au cours de quelques périodes successives, la forme de sinusoïdes amorties, mais dont la courbe définissant l'amplitude s'écarte notablement, dans sa variation totale, de la forme exponentielle. Si, de plus, ces oscillateurs possèdent — ce qui n'est pas nécessaire *a priori* mais se trouve réalisé dans les oscillateurs à contrôle d'amplitude — un ou plusieurs régimes à amplitude constante et stable, l'oscillation correspondant à ces régimes est *rigoureusement sinusoïdale*.

Ces précisions données, l'extension aux oscillateurs non linéaires sinusoïdaux de la définition de l'amplitude, comme lieu géométrique

(1) C'est cette propriété de la seconde composante d'être proportionnelle à la dérivée de la première par rapport au temps qui a inspiré à A. Cornu l'idée d'utiliser la projection oblique dans son étude *Sur la synchronisation d'une oscillation faiblement amortie* [7]. Cette propriété, n'étant plus vérifiée dans le cas de l'oscillateur non linéaire présente donc moins d'intérêt que celle qui résulte de la coïncidence du rayon vecteur avec sa projection sur l'axe principal à chaque passage de celle-ci par son maximum ou son minimum.

des maxima et fonction continue du temps, ne présente aucune difficulté spéciale.

L'angle α, dont la signification géométrique reste inchangée, est désormais un *angle variable*, que nous supposerons fonction de Z. Tant que cette fonction reste indéterminée, l'équation (18) est l'équation d'une spirale quelconque.

L'équation (19) donne comme auparavant l'expression de la projection du rayon vecteur de cette spirale sur l'axe Oz parallèlement à l'axe Ox, mais celui-ci est désormais *un axe mobile*.

La tangente en M à la spirale est encore parallèle à Ox chaque fois que OM coïncide en direction avec Oz, comme on le voit sur la figure 2. On en conclut comme précédemment que le rayon vecteur s'identifie avec sa projection au moment où celle-ci passe par son maximum (ou son minimum) dans sa variation par rapport à θ. Il en sera de même par rapport à t, pourvu que la vitesse angulaire $\frac{d\theta}{dt}$ ne s'annule jamais et ne change jamais de signe.

Enfin, comme l'intégration de la relation déterminant $\frac{d\theta}{dt}$ introduit une constante arbitraire, la variation paramétrique de cette constante engendre, pour chaque valeur déterminée de la constante provenant de l'intégration de (18), une famille de courbes donnant z en fonction de t. Le *lieu géométrique des maxima* de cette famille est une fonction continue Z de t, c'est elle qui définit l'*amplitude de l'autooscillateur*.

8. — De ce qui précède il résulte que les équations (18) et (19) se trouvent généralisées par la simple adjonction d'une relation entre α et Z dont la détermination dépend du choix de la technique utilisée, ainsi que nous le dirons plus loin.

Il ne nous reste donc qu'à établir la relation déterminant $\frac{d\theta}{dt}$ et à former l'équation différentielle du second ordre équivalente au système proposé. Les solutions de ces deux problèmes dépendent réciproquement l'une de l'autre et nous allons les rechercher simultanément.

Nous admettrons comme point de départ que cette équation différentielle est de la forme indiquée dans l'Introduction :

$$\frac{z''}{\omega^2} + 2R\frac{z'}{\omega} + z = 0 \tag{1}$$

c'est-à-dire que sa non-linéarité est due exclusivement à la variance du coefficient de $\frac{z'}{\omega}$, ce coefficient étant une fonction *apériodique* de θ. Cette hypothèse s'impose *a priori*, autant pour une raison de simplicité que dans le but d'associer plus étroitement les deux pro-

priétés de non-linéarité et de sinusoïdalité. D'autre part elle peut être satisfaite par une technique appropriée.

Réécrivons les équations (18) et (19) où α est maintenant une variable, fonction de Z et par suite de θ :

$$\frac{dZ}{d\theta} = Z \operatorname{tg} \alpha \tag{18}$$

$$z = Z(\cos\theta - \operatorname{tg}\alpha \sin\theta). \tag{19}$$

Dérivons (19) par rapport à θ en tenant compte de (18), il vient :

$$\left\{\begin{aligned} \frac{dz}{d\theta} &= Z \operatorname{tg}\alpha(\cos\theta - \operatorname{tg}\alpha\sin\theta) - Z\left(\sin\theta + \cos\theta\operatorname{tg}\alpha + \frac{\sin\theta}{\cos^2\alpha}\frac{d\alpha}{d\theta}\right) \\ \frac{dz}{d\theta} &= -Z\sin\theta\,\frac{1+\frac{d\alpha}{d\theta}}{\cos^2\alpha}. \end{aligned}\right. \tag{25}$$

A partir de (25) nous allons calculer $\frac{dz}{dt}$ et $\frac{d^2z}{dt^2}$ par les identités :

$$\frac{dz}{dt} \equiv \frac{dz}{d\theta}\cdot\frac{d\theta}{dt}$$

$$\frac{d^2z}{dt^2} \equiv \frac{d^2z}{d\theta^2}\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 + \frac{dz}{d\theta}\cdot\frac{d^2\theta}{dt^2}$$

en laissant indéterminé $\frac{d\theta}{dt}$ et en nous bornant, pour $\frac{d^2z}{dt^2}$, à calculer effectivement le seul coefficient de $\cos\theta$:

$$\frac{dz}{dt} = -Z\sin\theta\,\frac{1+\frac{d\alpha}{d\theta}}{\cos^2\alpha}\cdot\frac{d\theta}{dt} \tag{26}$$

$$\frac{d^2z}{dt^2} = -Z\cos\theta\,\frac{1+\frac{d\alpha}{d\theta}}{\cos^2\alpha}\cdot\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 - Z\sin\theta\,(\ldots). \tag{27}$$

Si nous exprimons z, $\frac{z'}{\omega}$, $\frac{z''}{\omega^2}$ en fonction de θ par les relations (19), (26) et (27) et si, ayant effectué la somme qui en vertu de (1) doit être nulle quel que soit θ, nous y annulons séparément le coefficient de $\cos\theta$, il vient :

$$1 - \frac{1+\frac{d\alpha}{d\theta}}{\omega^2\cos^2\alpha}\left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 = 0$$

d'où :

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{\omega\cos\alpha}{\sqrt{1+\frac{d\alpha}{d\theta}}} \tag{28}$$

ou encore :

$$\frac{\frac{d\theta}{dt}}{\omega} = \sqrt{\frac{-Z\sin\theta}{\frac{dz}{d\theta}}}. \tag{29}$$

Notre premier objectif est ainsi atteint.

L'expression que nous venons d'établir se présente sous deux formes, (28) et (29). La première est immédiatement utilisable pour le calcul et va nous servir à achever la détermination de l'équation différentielle du type (1), équivalente au système (18)-(19)-(28). La seconde donne lieu à une interprétation géométrique remarquable que nous tenons à signaler.

Supposons tracée dans un système rectangulaire cartésien (O, θ, z) la courbe représentative de l'équation (19), en portant θ en abscisse et z en ordonnée. Le dénominateur de la fraction figurant sous le radical *en est la pente*. Le numérateur est égal *à la pente d'une sinusoïde non amortie* dont les maxima sont en phase avec ceux de la courbe précédente et dont l'amplitude constante a, pour chaque valeur de θ, une grandeur égale à celle de la fonction Z *pour cette valeur de* θ. La relation (29) signifie alors que le *rapport des pulsations de l'oscillation sinusoïdale amortie* (19) *et de l'oscillation sinusoïdale non amortie que nous venons de définir est égal à la racine carrée du rapport inverse des pentes des deux courbes correspondantes dans le système* (O, θ, z).

C'est ainsi que s'introduit le temps dans la généralisation que nous opérons. Ce mode d'introduction s'applique évidemment aussi à l'oscillateur linéaire où il entraîne, comme une conséquence particulière non généralisable, la propriété que nous avons commentée au 3° du numéro 6.

9. — Poursuivons le calcul commencé de $\frac{d^2z}{dt^2}$ en revenant à l'équation (26) et en y remplaçant $\frac{d\theta}{dt}$ par l'expression (28). Il vient :

$$\frac{dz}{dt} = -\omega Z \sin\theta \frac{\sqrt{1 + \frac{d\alpha}{d\theta}}}{\cos\alpha}. \tag{30}$$

Dérivons (30) par rapport à θ :

$$\frac{d}{d\theta}\left(\frac{dz}{dt}\right) = -\omega Z\left[(\cos\theta + \mathrm{tg}\,\alpha \sin\theta)\frac{\sqrt{1+\frac{d\alpha}{d\theta}}}{\cos\alpha} + \sin\theta \frac{\mathrm{tg}\,\alpha}{\cos\alpha}\frac{d\alpha}{d\theta}\sqrt{1+\frac{d\alpha}{d\theta}} + \sin\theta \frac{\frac{d^2\alpha}{d\theta^2}}{2\cos\alpha\sqrt{1+\frac{d\alpha}{d\theta}}}\right]$$

$$\frac{d}{d\theta}\left(\frac{dz}{dt}\right) = -\frac{\omega Z}{\cos\alpha}\left\{\cos\theta\sqrt{1+\frac{d\alpha}{d\theta}} + \sin\theta\left[\mathrm{tg}\,\alpha\left(1+\frac{d\alpha}{d\theta}\right)\sqrt{1+\frac{d\alpha}{d\theta}} + \frac{\frac{d^2\alpha}{d\theta^2}}{2\sqrt{1+\frac{d\alpha}{d\theta}}}\right]\right\}.$$

Multiplions membre à membre par (28) :

$$(31) \qquad \frac{d^2z}{dt^2} = -\omega^2 Z \left\{ \cos\theta + \sin\theta \left[\operatorname{tg}\alpha\left(1 + \frac{d\alpha}{dt}\right) + \frac{\frac{d^2\alpha}{d\theta^2}}{2\left(1 + \frac{d\alpha}{d\theta}\right)} \right] \right\}.$$

Nous pouvons maintenant déterminer le coefficient R en écrivant d'après l'équation (1) :

$$2R = \frac{-\left(z + \frac{z''}{\omega^2}\right)}{\frac{z'}{\omega}}.$$

Remplaçons z, $\frac{z'}{\omega}$, $\frac{z''}{\omega^2}$ en utilisant (19), (30) et (31), il vient :

$$(32) \quad \begin{cases} 2R = -\dfrac{\cos\alpha \left[\operatorname{tg}\alpha\left(2 + \frac{d\alpha}{d\theta}\right) + \dfrac{\frac{d^2\alpha}{d\theta^2}}{2\left(1 + \frac{d\alpha}{d\theta}\right)} \right]}{\sqrt{1 + \frac{d\alpha}{d\theta}}} \\[2ex] 2R = -\sin\alpha\left(2 + \frac{d\alpha}{d\theta}\right)\left(1 + \frac{d\alpha}{d\theta}\right)^{-\frac{1}{2}} - \frac{1}{2}\cos\alpha \frac{d^2\alpha}{d\theta^2}\left(1 + \frac{d\alpha}{d\theta}\right)^{-\frac{3}{2}}. \end{cases}$$

Notre second objectif est atteint.

10. — Si nous comparons l'expression (32) de la fonction R avec la valeur simple $R = -\sin\alpha$ qu'elle possédait dans l'équation (21) du numéro 5, nous constatons que cette expression se complique du fait de la présence des dérivées première et seconde d'α en fonction de θ. Le problème qui se pose maintenant à nous est de rechercher les ordres de grandeurs relatifs d'α et de ses dérivées lorsque α est déterminé en fonction de Z par une relation qui exprime le mécanisme du contrôle par l'amplitude.

Nous supposons que la valeur initiale α_0 de l'angle α, correspondant à une valeur nulle de Z au moment de l'amorçage des oscillations, est un angle petit (de l'ordre du degré ou d'une fraction de degré). Nous supposons en outre que nous limitons l'étude du fonctionnement de l'oscillateur à l'évolution de l'angle α de α_0 à zéro, puis de zéro à de faibles valeurs négatives, inférieures en valeur absolue à α_0.

Ecrivons alors l'équation reliant α et Z sous la forme suivante :

$$(33) \qquad \sin\alpha = \sin\alpha_0 F(Z) = kF(Z)$$

ce qui suppose $F(0) = 1$. D'autre part, si l'on pose pour simplifier l'amplitude stabilisée égale à l'unité, on voit que $F(1) = 0$.

Commençons par assimiler k à une quantité infiniment petite que nous prendrons pour *infiniment petit principal* et déterminons les ordres de grandeur des dérivées d'α par rapport à θ.

Remarquons au préalable que d'après (18) et (33) nous avons :

$$\frac{dZ}{d\theta} = Z \operatorname{tg} \alpha = \frac{kZF}{\cos \alpha}.$$

Dérivons (33) :

$$\frac{d\alpha}{d\theta} = \frac{kF'}{\cos \alpha} \frac{dZ}{d\theta} = \frac{k^2 ZF}{\cos^2 \alpha} F'. \tag{34}$$

Dérivons (34) :

$$\frac{d^2\alpha}{d\theta^2} = \frac{k^3 ZF}{\cos^3 \alpha} \left[FF'\left(1 + 2\frac{d\alpha}{d\theta}\right) + Z(F'^2 + FF'') \right]. \tag{35}$$

On voit que si k est l'infiniment petit principal, et pourvu que Z, F, F′ et F″ restent finis, $\frac{d\alpha}{d\theta}$ est un infiniment petit du 2e ordre et $\frac{d^2\alpha}{d\theta^2}$ un infiniment petit du 3e ordre.

Si k, au lieu d'être un « infiniment petit » au sens précis du terme, est une quantité déterminée mais petite, par exemple de l'ordre de grandeur de 10^{-n}, les relations précédentes montrent que $\frac{d\alpha}{d\theta}$ est de l'ordre de grandeur de 10^{-2n} et $\frac{d^2\alpha}{d\theta^2}$ de l'ordre de grandeur de 10^{-3n}, pourvu que, dans le domaine considéré de leurs variations, Z, F, F′, F″ restent inférieurs à l'unité ou ne lui soient que très peu supérieurs.

Développons en série dans l'expression (32) les puissances du binôme $\left(1 + \frac{d\alpha}{d\theta}\right)$:

$$2R = -\sin \alpha \left(2 + \frac{d\alpha}{d\theta}\right)\left[1 - \frac{1}{2}\frac{d\alpha}{d\theta} + \frac{3}{8}\left(\frac{d\alpha}{d\theta}\right)^2 - \dots\right] - \frac{1}{2}\cos \alpha \frac{d^2\alpha}{d\theta^2}\left(1 - \frac{3}{2}\frac{d\alpha}{d\theta} + \dots\right)$$

$$2R = -\sin \alpha \left[2 + \frac{1}{4}\left(\frac{d\alpha}{d\theta}\right)^2 - \dots\right] - \frac{1}{2}\cos \alpha \frac{d^2\alpha}{d\theta^2}\left(1 - \frac{3}{2}\frac{d\alpha}{d\theta} + \dots\right).$$

Il est remarquable que dans le coefficient de sin α la puissance première de $\frac{d\alpha}{d\theta}$ s'élimine, en sorte que, si on le réduit à 2, on néglige des quantités du 5e ordre ou inférieures. Le terme le plus élevé du coefficient de cos α est du 3e ordre. S'il est négligeable, étant donnée l'approximation des mesures, l'équation (32) se réduit à $R = -\sin \alpha$ et l'équation différentielle équivalente au système d'équations (18)-(19)-(28) est :

$$\frac{z''}{\omega^2} - 2 \sin \alpha \frac{z'}{\omega} + z = 0, \tag{36}$$

équation identique à (21) à la seule différence près que α n'est plus une quantité constante mais une fonction de Z.

Ainsi la construction que nous avons donnée de l'oscillateur linéaire s'étend aux oscillateurs non linéaires sinusoïdaux, à condition de substituer l'équation (28) à l'équation (20) et d'adjoindre au système (18)-(19)-(28) une relation entre α et Z.

Remarquons, en terminant cet exposé, que toute théorie mathématique d'un phénomène ou d'un groupe de phénomènes physiques suppose toujours une idéalisation préalable de ces phénomènes au moyen d'hypothèses simplificatrices et de ce fait ne peut prétendre à être rigoureusement vérifiée par l'expérience. D'autre part cette vérification se fait par des mesures et toute mesure comporte une précision limitée. Il y a donc normalement entre les conclusions et les applications d'une théorie un certain *jeu*. Il y a dès lors intérêt à substituer à la méthode analytique, qui consiste à écrire une équation différentielle puis à l'intégrer par des méthodes d'approximation, une méthode constructive qui, à partir de définitions précises et à l'aide des opérations directes du calcul, permet de situer les approximations là où se trouve le *jeu* dont nous venons de parler, c'est-à-dire au point de rencontre de la théorie et de l'expérience.

IV

Application à un oscillateur à contrôle d'amplitude.

11. — Le présent article étant un exposé de principe, nous nous sommes volontairement maintenu sur le plan des idées générales et nous renvoyons à une étude ultérieure l'application détaillée à un cas concret des équations auxquelles nous sommes parvenu.

Nous ajoutons cependant un bref résumé des procédés techniques mis en œuvre dans notre thèse, car ce sont ces procédés qui suggèrent d'eux-mêmes le recours à un *axe mobile*.

Rappelons d'abord comment se pose le problème de l'entretien d'un oscillateur.

Tout oscillateur est naturellement amorti et, si la cause de l'amortissement est assimilable à une résistance « visqueuse », la courbe de décroissance de l'amplitude est une exponentielle. Pour compenser cet amortissement on adjoint à l'oscillateur un dispositif d'entretien qui comprend une source d'énergie et un organe distributeur dont la fonction est de restituer au système oscillant une quantité périodiquement variable de cette énergie au rythme de sa fréquence propre. On appelle « résistance négative » un coefficient b qui règle le taux de restitution d'énergie et prend place, précédé du signe —,

à côté du coefficient de résistance positive a dans l'expression de la résistance totale R. Si $a - b$ est positif l'amortissement n'est que diminué. Il change de signe si $a - b$ est négatif, l'équilibre statique est instable et des oscillations s'amorcent.

Le coefficient a est d'ordinaire constant. Si b l'est aussi, R l'est également et l'équation est linéaire, l'amplitude devrait augmenter indéfiniment. Comme cela est physiquement impossible on en conclut qu'il existe toujours de fait des causes qui interviennent pour diminuer b aux grandes amplitudes. Si l'on ne prend aucune précaution ces causes agissent d'ordinaire *périodiquement* avec la fréquence de l'oscillateur.

Il est classique de représenter le fonctionnement de l'organe distributeur d'énergie, une lampe triode par exemple, par une courbe caractéristique qui présente d'ordinaire dans sa région médiane une assez longue inflexion. Dans le mode de fonctionnement le plus simple (dit : *en classe A*), on détermine les tensions de grille et de plaque en sorte qu'au repos le point représentatif du couple : tension de grille-courant de plaque, coïncide avec le point d'inflexion ; la pente de la tangente à la courbe en ce point étant telle que la différence $a - b$ soit légèrement négative.

Supposons ces conditions remplies. Tant que les amplitudes sont petites on peut confondre la courbe avec la tangente au point d'inflexion et l'oscillateur est régi par une équation linéaire. Aux grandes amplitudes il n'en est plus de même par suite des courbures de la caractéristique. Les courbures naturelles sont telles qu'elles correspondent, de part et d'autre du point d'inflexion, à une diminution de pente. Il en résulte *une variation périodique* de la différence $a - b$ laquelle, négative au passage par zéro de la variable oscillatoire, devient positive au voisinage des maxima et des minima. Un régime stationnaire est atteint quand *la valeur moyenne* de $a - b$ est nulle. Il y a alors, au cours de la durée de chaque période, compensation de l'énergie dissipée et de l'énergie restituée.

L'inconvénient évident de ce système d'entretien résulte de la *périodicité* de la variation de la différence $a - b$. La forme de l'oscillation n'est plus sinusoïdale et il y a influence du dispositif d'entretien sur la fréquence de l'oscillateur. C'est cet inconvénient que vise à éliminer le système d'entretien *à contrôle d'amplitude*.

On peut le réaliser de la façon suivante. Supposons : 1° qu'une région assez grande de la caractéristique puisse être confondue avec la tangente au point d'inflexion et que le point de fonctionnement n'en sorte jamais ; 2° que le coefficient angulaire de cette tangente soit *variable* et dépende d'un *paramètre réglable* du système d'entretien ; 3° que l'on introduise un lien de dépendance entre ce paramètre et une grandeur *fonction de l'amplitude*, en sorte qu'une augmentation d'amplitude provoque une diminution de pente et réci-

proquement. La variation du coefficient b cessera d'être périodique et pourra s'effectuer lentement par rapport à la durée de la période.

Les conditions que nous venons d'énoncer se trouvent réalisées par la combinaison des trois dispositifs suivants : 1° *Montage différentiel* de deux triodes, ou de deux pentodes, de caractéristiques identiques ; 2° choix des tensions continues des électrodes de façon à faire travailler ces lampes dans une région *parabolique* de leurs caractéristiques ; 3° introduction d'un *dispositif de polarisation automatique* des grilles, diminuant leur tension moyenne quand l'amplitude augmente.

On démontre en effet que la *caractéristique équivalente* du montage différentiel de deux lampes identiques travaillant dans une région parabolique de leur caractéristique individuelle *est une droite dont le coefficient angulaire est proportionnel à la tension de polarisation des grilles.* Il suffit que le fonctionnement de la polarisation automatique possède une constante de temps assez élevée pour que la variation d'amplitude soit suffisamment lente par rapport à la période de l'oscillation engendrée.

Le dispositif que nous venons de décrire n'est ni le seul ni le plus efficace pour réaliser l'entretien par contrôle d'amplitude. Mais il est éminemment suggestif pour l'intuition géométrique et le lecteur qui aura bien voulu nous suivre jusqu'au bout comprendra sans peine comment la *réflexion sur une technique peut conduire à l'élaboration d'une théorie.*

Si l'on satisfait à un certain nombre de conditions, que nous avons énoncées dans notre thèse en montrant comment on pouvait s'y conformer, la fonction F(Z) est la plus simple de toutes :

$$F(Z) = 1 - Z \qquad \text{d'où} \qquad \sin \alpha = k(1 - Z).$$

Les équations (18), (19) et (28) deviennent alors :

$$(39) \qquad \frac{dZ}{d\theta} = \frac{kZ(1 - Z)}{\sqrt{1 - k^2(1 - Z)^2}}$$

$$(40) \qquad z = Z\left(\cos \theta - \frac{k(1 - Z)}{\sqrt{1 - k^2(1 - Z)^2}} \sin \theta\right)$$

$$(41) \qquad \frac{d\theta}{dt} = \frac{\omega[1 - k^2(1 - Z)^2]}{\sqrt{1 - k^2(1 - Z)}}.$$

k étant inférieur à 10^{-3} et l'ordre de grandeur des erreurs de mesure étant supérieur à 10^{-9} nous pouvons faire les approximations ci-dessus indiquées et écrire :

$$(42) \qquad \frac{z''}{\omega^2} - 2k(1 - Z)\frac{z'}{\omega} + z = 0$$

en considérant que l'équation (42) d'une part traduit le mécanisme du système d'entretien à contrôle d'amplitude que nous avons expérimenté et d'autre part est analytiquement équivalente au système (39)-(40)-(41).

Nous réservons à une autre publication l'étude détaillée de ce sys tème.

CONCLUSIONS

La réflexion sur un problème particulier, le système d'entretien à contrôle d'amplitude, nous a conduit :

1° A *une définition précise* de l'amplitude Z d'une variable oscillatoire ε, fonction du temps et solution d'une équation différentielle du second ordre, par *le lieu géométrique des maxima* de cette variable.

2° A *une représentation cinématique* de cette grandeur dans un système de coordonnées polaires (Z, θ) par le module d'un vecteur tournant dont l'extrémité décrit une spirale.

3° A *une construction*, obtenue en ajoutant à la définition et à la représentation susdites *une double convention* concernant *le mode de projection* de ce vecteur et sa *vitesse angulaire*, et aboutissant à un système d'équations, dont deux sont résolubles par des quadratures, équivalent à une équation différentielle du second ordre.

4° A *la vérification rigoureuse* de cette équivalence, dans le cas de la spirale logarithmique et de l'équation différentielle linéaire classique.

5° A *la vérification approchée* de cette équivalence dans le cas d'une spirale quelconque et d'une équation non linéaire où figure une fonction de l'amplitude,

6° A *la détermination de cette fonction* et du système d'équations proposé dans un cas concret d'oscillateur à contrôle d'amplitude.

Nous estimons que la théorie exposée a une portée qui dépasse le problème particulier qui en a été l'occasion et nous espérons la développer.

BIBLIOGRAPHIE

[1] P. Aigrain et M. Williams. — Théorie des oscillateurs stabilisés en amplitude. *Ond. Elect.*, octobre 1947, **27**, 385.

[2] J. Abelé. — *Thèse*, Paris, 1943 et *Annales de Chronométrie*, 1942, **12**, 105.

[3] L. B. Arguimbau. — An oscillator having a linear operating caracteristic. *Proc. I. R. E.*, janvier 1933, **21**, 14.

[4] B. VAN DER POL. — Oscillations de relaxation et démultiplication de fréquence. *Congrès du Palais de la Découverte*, 1937, **1**, 69.
[5] J. HAAG. — Sur la théorie mathématique des oscillations à amplitude autostabilisée. *Annales de Chronométrie*, 1943, **13**, 113.
[6] J. ABELÉ. — Définition cinématique des oscillations de relaxation. *Journ. de Phys.*, avril 1945 [8], **6**, 96.
[7] A. CORNU. — Sur la synchronisation d'une oscillation faiblement amortie. *Journ. de Phys.*, 1887, **6**, 453.

SUR L'ADSORPTION A LA SURFACE DU MERCURE EN CONTACT AVEC DES SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES

par M. F. BON
Agrégé de l'Université.

SOMMAIRE. — *Ire partie. — Etude tensiométrique.* — Nous avons mesuré, à la température constante de 25° C., par la méthode du poids de la goutte la tension superficielle au contact mercure polarisé-solutions aqueuses diverses (SO_4H_2, NO_3H, ClH, ClNa) et suivi sa variation avec la concentration, la tension électrique de polarisation étant maintenue constante (Nous appelons tension électrique de polarisation la f. e. m. appliquée entre le mercure capillaire qui forme la goutte et une large électrode de mercure baignée par la solution au sein de laquelle la goutte se forme).

Premier résultat. — Cette courbe dans le système d'axes tension superficielle log concentration (dite courbe tensiométrique d'isovoltage) est formée de trois portions de droites raccordées par deux points anguleux (points d'Adam).

Deuxième résultat. — A chaque tension de polarisation (la goutte étant toujours cathode) correspond une de ces courbes dont on peut tracer un réseau.

Difficultés au voisinage du maximum électrocapillaire.

Troisième résultat. — Par un jeu graphique on déduit de ce réseau un réseau de courbes électrocapillaires, ou courbes de Gouy (courbes d'isocomposition donnant pour chaque concentration la variation de la tension superficielle avec la tension de polarisation). Dans un certain domaine de concentration la courbe électrocapillaire présente deux points anguleux.

Interprétation. — La formule de Gibbs permet d'établir qu'à chaque portion de droite d'une courbe d'isovoltage correspond un domaine de concentration de la solution telle que l'interface de contact mercure-solution soit caractérisée par un excès superficiel des ions adsorbés (qu'on calcule en ions-g. par cm²) constant dans tout le domaine (Ces particules adsorbées à la surface de contact forment une phase à deux dimensions dite « épiphase », caractérisée par l'excès superficiel considéré). Variation des concentrations superficielles et déplacement des domaines avec la tension de polarisation.

IIe partie. — Méthodes électriques permettant de déceler les changements d'épiphase. — On peut prendre comme variable liée à l'adsorption la densité superficielle de la charge électrique de la couche double d'Helmoltz. La méthode proposée pour mesurer cette densité en suivant la charge d'un condensateur par le courant électrocapillaire ayant été de précision insuffisante nous avons étudié deux variables qui lui sont liées.

Méthode électrométrique. — A tout changement d'épiphase correspond un saut brusque du potentiel d'une électrode de mercure collectant les gouttes au sein de la solution. Mesures.

Méthode polarométrique. — A tout changement d'épiphase correspond un saut brusque de l'intensité traversant l'électrolyte. Mesures.

Ces méthodes mettent en évidence le rôle perturbateur de l'oxygène dissous dans la solution ouverte à l'air (Nous retrouvons ainsi l'anomalie de Kucera déjà connue).

IIIe partie. — Application effective de la méthode polarométrique à l'étude des épiphases. — La courbe de variation de l'intensité avec la concentration, la tension électrique étant constante (courbe polarométrique d'isovoltage), est formée de portions rectilignes raccordées par deux sauts brusques. Corrélation entre ces sauts et les points anguleux des courbes tensiométriques. Les difficultés rencontrées au voisinage du maximum électrocapillaire sont élucidées ; elles sont dues à l'électroréduction de l'oxygène dissous qui amène, pour certaines polarisations, une discontinuité supplémentaire sur les courbes polarométriques qu'il ne faut pas confondre avec celles qui résultent d'un changement d'épiphase. Confirmation de l'hypothèse explicative de la première partie.

IVe partie. — Conclusion.

Note complémentaire. — Extension des résultats ($ClNH_4$, ClK, Cl_2Ca, Cl_2Ba).

INTRODUCTION

Gay et ses collaborateurs ont étudié les phénomènes d'adsorption à la surface de contact solutions benzéniques d'acide palmitique-solutions aqueuses diverses (soude (5), baryte (5), potasse (21), cyanures (21), éthanol-amines (7), ammoniaque (7), sels sodiques (8)).

A la surface de contact les corps dissous sont adsorbés, et l'interface de contact est caractérisée par une concentration superficielle de ces particules adsorbées ou par une concentration superficielle d'un des produits de leur réaction (savon dans le cas des solutions basiques). Un important résultat a été ainsi établi, recoupant un autre résultat obtenu par Adam (9) par un procédé tout différent : la solution benzénique ayant une concentration constante la concentration superficielle en produits adsorbés ne dépend pas de la concentration du soluté dans la phase aqueuse tant que cette concentration varie dans un certain domaine (on dira qu'il y a domaine

privilégié de concentration). Mais cette concentration superficielle varie brusquement quand on change de domaine pour rester à nouveau constante. Les domaines changent avec la concentration de la phase benzénique.

Gay dit : les corps adsorbés forment à l'interface une « phase à deux dimensions » ou « épiphase » (20).

Nous nous sommes proposé de rechercher si un résultat analogue pouvait être mis en évidence dans le cas où une des phases étant le mercure l'autre phase serait une solution électrolytique.

Nous avons pris comme variable liée à l'adsorption la tension superficielle au contact mercure-électrolyte.

Mais on sait, depuis Lippmann (1), que cette tension superficielle n'est définie que si on fixe la polarisation électrique du mercure. Nous avons donc deux variables : la composition de la solution et la tension électrique de polarisation.

Gouy (3) s'était attaché à construire, pour un grand nombre d'électrolytes les courbes électrocapillaires de variation de la tension superficielle avec la polarisation, la composition de l'électrolyte restant constante (courbes électrocapillaires d'isocomposition).

Il avait trouvé des courbes « parfaitement lisses » d'allure parabolique. On verra comment l'existence des domaines privilégiés de concentration implique, dans quelques cas, l'existence de points anguleux sur les courbes de Gouy, points difficiles à situer par une étude directe, expliquant ainsi pourquoi leur existence avait échappé à Gouy.

Pour mieux affirmer ces singularités nous avons étudié d'autres variables liées à l'adsorption (densité électrique de charge électrique de l'interface, intensité du courant à travers l'électrolyte, potentiel d'une électrode auxiliaire collectrice des gouttes).

Plus récemment Kucera (4) reprenant les mesures de Gouy par la méthode du poids de la goutte et non plus par la méthode de dénivellation capillaire utilisée par Gouy avait trouvé une anomalie sur les courbes électrocapillaires, liée au renouvellement de la surface mercurielle cathodique. Nous avons retrouvé cette anomalie (quoique ignorant son existence en cours de recherche) et nous avons montré qu'elle se différenciait nettement des singularités dues au phénomène essentiel étudié : existence de domaines privilégiés de concentration des solutions électrolysables correspondant à des épiphases caractéristiques de chacun de ces domaines.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE TENSIOMÉTRIQUE DE L'INTERFACE MERCURE POLARISÉ-ÉLECTROLYTES

1. Mesures. — La figure 1 donne le montage utilisé. Le mercure préalablement distillé est placé dans une pipette comportant une partie renflée dont le volume est limité par deux étranglements. A la partie inférieure de la pipette est soudée une électrode de platine permettant un contact électrique. Un capillaire (morceau de tube thermométrique) est fixé à la base de la pipette. Sa pointe plonge dans la solution étudiée contenue dans un bécher au fond duquel on a placé une large couche de mercure qui formera l'anode fixe.

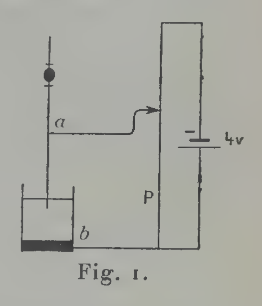


Fig. 1.

Cette anode de grande surface par rapport à la goutte issue du capillaire est pratiquement impolarisable. Un dispositif potentiométrique permet d'appliquer une f. e. m. connue (tension électrique de polarisation) entre la goutte (cathode) et l'anode fixe. L'ensemble est placé dans un thermostat à air, la température de la solution est ainsi maintenue à $t = 25° \pm 0°2$ C. Ayant établi la tension de polarisation (mesurée à 1 mV. près) on compte le nombre de gouttes n données par le poids de mercure contenu entre les deux étranglements.

La précision dépend manifestement de ce poids, ou si l'on veut du nombre de gouttes écoulées.

Nous avons opéré sur un nombre de gouttes de 650 environ (qui dépend du rayon du capillaire et de la vitesse d'écoulement). L'erreur relative reste inférieure à 1,5 o/o, atteint 1 o/o pour les concentrations les plus fortes.

Remarque. — Il n'est pas rare d'observer une bonne série de nombres concordants et subitement un nombre très différent. Il y a donc nécessité de multiplier les mesures. Tous les nombres cités

sont des valeurs moyennes d'un grand nombre de mesures concordantes.

La tension superficielle cherchée est inversement proportionnelle au nombre de gouttes trouvé. Un étalonnage est nécessaire. Nos mesures (relatives donc) correspondent à la valeur $A_m = 422$ dynes-cm. au maximum électrocapillaire pour une solution aqueuse d'acide sulfurique.

2. Premier résultat. Courbes tensiométriques d'isovoltage pour SO_4H_2. — La concentration des solutions varie de N/100 à N/∞.

Les solutions étendues ont même tension superficielle (A) que l'eau pure :

Exemple : P = 0 V. ; solutions *c* : N/12 000, N/6 000, N/4 000, *n* = 690 gouttes. Après ce palier horizontal la courbe est une portion de droite descendante :

Exemple : P = 0 V. ; *c* = N/3 500, *n* = 705 gouttes ; *c* = N/1 750, *n* = 765 gouttes. Variation relative 10 o/o pour variation de concentration du simple au double. *Cette portion de droite se raccorde au palier initial par un point anguleux* A_1 (*que nous appellerons point d'Adam* A_1).

A cette portion de droite se raccordera, par un point anguleux A_2, une partie linéaire de pente plus faible :

Exemple : P = 0 V. ; *c* = N/1 000, *n* = 770 g. ; *c* = N/100, *n* = 792 g.

Soit une variation relative d'environ 3 o/o mais pour une variation de concentration du simple au décuple.

Les pentes des trois parties linéaires sont en valeur relative : 0, 94, 11.

3. Réseau de courbes d'isovoltage. — Le résultat précédent est valable pour toutes les tensions appliquées. Il est manifeste que cette tension ne peut être quelconque. Dans cet exposé nous nous limitons au cas des tensions négatives (goutte cathode) [1] qui est le plus important. La surtension cathodique de l'hydrogène (17) est assez forte pour que nous ayons pu atteindre 2,3 V. Au delà l'électrolyse visible rend toute mesure illusoire.

Le tableau I donne quelques valeurs numériques.

La figure 2 donne l'ensemble du réseau.

[1] En raison des difficultés d'impression les résultats relatifs aux tensions positives ont été publiés à part. *Bull. Anal.* C. N. R. S., 1948. F. Bon. *Archives*, nos 281 et 282.

TABLEAU I

C \ P volts	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1,5	1,87	2
$\frac{N}{12\,000}$	379	391	402	408	412	414	420	420	413	409
$\frac{N}{6\,000}$	379	391	402	407	412	418	418	419	413	408
$\frac{N}{3\,500}$	369	387	400	407	410	418	417	419	413	408
$\frac{N}{3\,000}$	363	381	396	404	410	415	417	418	413	408
$\frac{N}{2\,500}$	353	379	389	400	407	414	417	415	397	389
$\frac{N}{2\,000}$	345	363	382	394	403	413	415	410	394	376
$\frac{N}{1\,750}$	343	358	376	389	400	410	415	408	376	358
$\frac{N}{1\,500}$	342	355	376	386	400	410	415	403	366	350
$\frac{N}{1\,250}$	342	355	372	386	398	409	414	392	356	338
$\frac{N}{1\,000}$	337	354	372	386	398	409	414	392	348	335
$\frac{N}{500}$	335	354	373	385	397	409	414	390	342	322
$\frac{N}{100}$	327	348	369	384	397	409	413	384	331	292

Les tensions superficielles sont en dynes-cm.

Ce réseau se divise en deux parties :

La *première partie* est relative à la partie montante de la courbe électrocapillaire, la polarisation est comprise entre 0 et $P_m = 1$ V. environ. On observe une déformation des courbes d'isovoltage :

1) La pente des diverses parties rectilignes diminue quand la tension croît jusqu'à P_m. Exemple : P = 0, pentes 0,94, 11 ; P = 0,3 V., pentes 0.52, 2,6.

Au delà de 0,8 V. les points anguleux deviennent difficiles à placer

parce que les parties rectilignes raccordées tendent vers une même droite horizontale.

2) Les points anguleux se déplacent : on peut tracer les deux lignes des deux points anguleux (ligne D_1 lieu des points A_1, ligne D_2 lieu des points A_2). D_1 et D_2 sont à peu près deux droites sensiblement parallèles de pente positive (du moins jusqu'à $P = 0{,}8$ V.).

La *deuxième partie* du réseau est relative à la partie descendante, la polarisation dépasse 1 V.

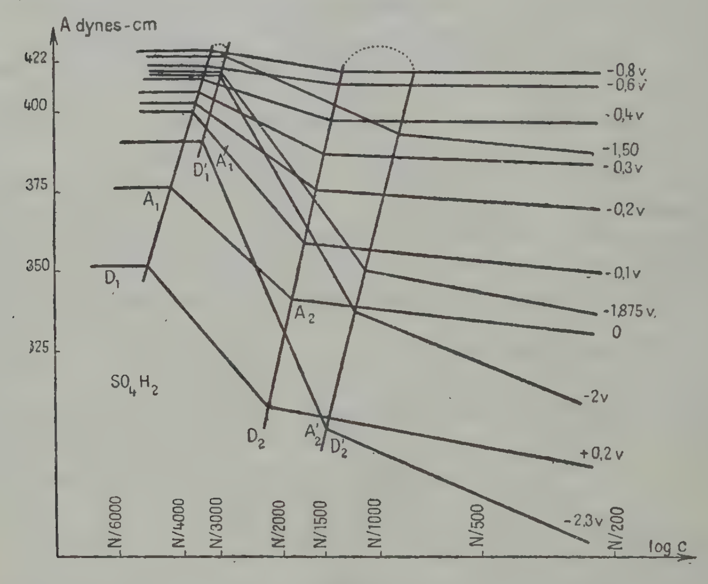


Fig. 2.

1) Jusqu'à 1,3 environ les parties rectilignes ont une pente très faible. Les points anguleux sont difficiles à situer.

2) Au delà la pente de ces portions de droites s'accentue. Exemple : $P = 1{,}5$ V , pentes 0, 45, 10 et $P = 2$ V., pentes 0, 177, 47.

4. Difficultés au maximum électrocapillaire. — Au fait que, les pentes des diverses portions rectilignes des courbes d'isovoltage tendant toutes vers zéro, les points anguleux sont peu marqués s'ajoute une difficulté. La précision devient médiocre (mesures peu fidèles) et même, compte tenu de cette imprécision, la courbe tensiométrique ne semble plus rectiligne. On trouve en particulier pour certaines solutions étendues des valeurs de la tension superficielle plus fortes que le maximum électrocapillaire qui devrait être commun

à toutes les solutions d'après Gouy (3), résultat bien vérifié pour les solutions plus concentrées.

La belle harmonie du réseau semble difficile à conserver dans l'intervalle $0{,}8\ \mathrm{V.} < P < 1{,}3\ \mathrm{V.}$ Nous reviendrons plus tard sur cette difficulté dont la cause sera précisée, nous ferons pour le moment abstraction des points apparemment aberrants.

Le maximum électrocapillaire étant à peu près le même pour toutes les concentrations pour $P = P_m$ la courbe d'isovoltage se réduira à une droite unique $A = 422$ dynes-cm. et nous pouvons imaginer que les deux groupes de droites lieux des points anguleux (D_1, D'_1 et D_2, D'_2) ne sont, chacun en ce qui les concerne, que les deux branches d'une courbe unique tangente à la droite d'isovoltage $P = P_m$ (fig. 2, parties ponctuées).

5. Deuxième résultat. Singularités sur les courbes d'isocomposition. — En coupant par une droite $c = C^{te}$ le réseau tensiométrique on obtiendra une courbe électrocapillaire d'isocomposition.

1) Si la droite $c = C^{te}$ ne rencontre pas le lieu des points anguleux on obtient la courbe d'allure parabolique habituelle (1) (par exemple $c > N/800$). Pour les solutions étendues la courbe sera indépendante de la concentration et s'identifiera à la courbe électrocapillaire de l'eau pure (par exemple $c < N/10\,000$).

2) Mais si on coupe le réseau par une droite coupant une ligne D on met en évidence un point anguleux sur la courbe d'isocomposition correspondante.

a) *Premier cas.* — On coupe la courbe ($D_1D'_1$) lieu des points anguleux A_1, A'_1.

C'est le cas des solutions diluées de concentrations $N/10\,000 < c < N/2\,800$. Coupons le réseau (fig. 3*a*) par la droite $\log c = C^{te}$ qui rencontre ($D_1D'_1$) en deux points A_1, A'_1; la courbe de Gouy (pour la solution considérée) présentera un premier point anguleux α_1 correspondant au point A_1. Sur la courbe de Gouy étudiée α_1 aura pour abscisse $P_1 < P_m$. A partir de ce point la courbe de Gouy se confond avec la courbe électrocapillaire de l'eau pure. Quand on atteindra le point d'abscisse $P'_1 > P_m$ la courbe électrocapillaire de la solution c quittera la courbe de Gouy de l'eau pure ; ce point α'_1 correspond au second point d'Adam A'_1 (fig. 3*b*).

Exemple : solution $c = N/3\,500$.

A_1 { abscisse log 1/3 500, ordonnée 392 dynes/cm. A'_1 { abscisse log 1/3 500, ordonnée 408 dynes/cm.

α_1 { ordonnée 392 dynes/cm., abscisse $P_1 = -0{,}3$ V. α'_1 { ordonnée 408 dynes/cm., abscisse $P'_1 = -2{,}3$ V.

b) *Second cas.* — On coupe la courbe ($D_2D'_2$) lieu des pseudo-points d'Adam A_2, A'_2.

C'est le cas des solutions plus concentrées de concentrations c : $N/2\,500 < c < N/800$.

Coupons le réseau (fig. 3*b*) par la droite $\log c' = C^{te}$ qui rencontre ($D_2D'_2$) en deux points A_2, A'_2 ; la courbe de Gouy (pour la solution c' présentera un premier point anguleux α_2 correspondant au point A_2 et d'abscisse P_2, puis on atteindra la tension de polarisation P'_2 pour laquelle on aura un deuxième point anguleux α'_2 correspondant au point A'_2, on aura l'apparence de la figure 3*d*.

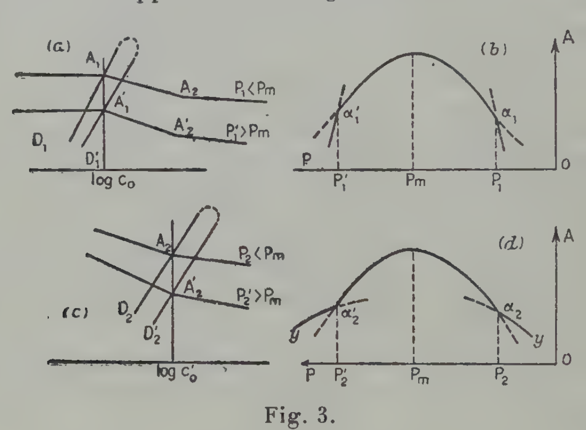


Fig. 3.

Par exemple : solution $c' = N/1\,250$.

A_2 { abscisse log 1/1 250, ordonnée 416 dynes-cm. A'_2 { abscisse log 1/1 250, ordonnée 338 dynes-cm.

α_2 { ordonnée 416 dynes-cm., abscisse $P_2 = -0{,}9$ V. α'_2 { ordonnée 338 dynes-cm., abscisse -2 V.

Il y a une différence entre les deux cas. En un point α_1 la pente de la tangente à la courbe électrocapillaire dA/dP varie brusquement en passant d'une valeur plus forte à une valeur plus faible ; en un point α_2 au contraire la pente de la tangente passe d'une valeur plus faible à une valeur plus forte. C'est le contraire en α'_1 et en α'_2.

Remarque 1. — 1) Si on limite les courbes aux valeurs de la tension de polarisation comprise entre 0 et 2,3 V. il se peut que l'on ne rencontre sur une courbe de Gouy qu'un seul point anguleux. Cas $c = N/5.000$ par exemple.

2) Si on admet la forme des courbes ($D_1D'_1$) et ($D_2D'_2$) (deux droites raccordées par un élément de courbe) il se peut que la droite $\log c = C^{te}$

coupe ($D^1D'_1$) ou ($D_2D'_2$) pour deux valeurs de la tension électrique de polarisation supérieures à P_m (c'est le seul cas possible à cause de l'inclinaison des droites D).

Remarque 2. — On conçoit que les points anguleux sur une courbe d'isocomposition échappent à une étude directe. Ils sont peu apparents car les pentes des parties raccordées sont graphiquement voisines et ils n'existent que pour des solutions assez étendues dans un domaine restreint.

Au contraire ils sont très apparents sur une courbe d'isovoltage, leur mise en évidence étant facilitée par le fait que les diverses parties raccordées sont rectilignes (avec les coordonnées A/log c). D'où l'*intérêt du mode opératoire utilisé.*

Remarque 3. — Sur un réseau des courbes de Gouy on peut tracer deux lignes de points anguleux respectivement lieux des points α_1, α'_1 et α_2, α'_2.

Le lieu des points α_1, α'_1 se confond avec la courbe électrocapillaire de l'eau pure. Le lieu des points α_2, α'_2 est une courbe d'allure parabolique dont la région correspondant au voisinage du maximum n'a pas été bien précisée expérimentalement ; la courbe obtenue par l'interpolation semble tangente à la courbe électrocapillaire de l'eau pure au voisinage du maximum.

Les deux points anguleux se confondraient donc en ce maximum.

6. Application de la formule de Gibbs. — Considérons deux phases en présence (ici le mercure et la solution) dont une est pure l'autre une solution. Le soluté est adsorbé à l'interface et sa concentration au voisinage de l'interface dépasse sa concentration au sein de la solution d'une quantité U dite excès superficiel, compté en mol.-g.-cm², donné par la formule de Gibbs :

$$U = -\frac{1}{RT}\frac{dA}{dLc}.$$

$R = C^{te}$ des gaz ; $T =$ température absolue ; $dA/dLc =$ taux de variation de la tension superficielle avec le log népérien de la concentration en soluté.

Ici l'ionisation du soluté et la polarisation compliquent le phénomène. Raisonnons avec SO_4H_2.

Dans la couche superficielle peuvent s'adsorber les ions SO_4^{--}, H^+ ou les molécules neutres SO_4H_2.

On ne saurait admettre que ce qui s'adsorbe soit uniquement les particules qui contribuent à la formation des molécules électriquement neutres SO_4H_2, c'est-à-dire que les ions SO_4^{--} et H^+ soient adsorbés dans le rapport de $\frac{2 \text{ ions } H^+}{1 \text{ ion } SO_4^{--}}$. Alors la charge électrique q adsor-

bée par la surface de contact et empruntée à la solution électrolytique serait toujours *nulle* et l'on aurait une densité d de charge électrique (voir p. 690) toujours nulle, ce qui, d'après la formule de Lippmann amènerait $\left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_c = 0$ ce qui ne se produit que pour $P = P_m$.

Il est préférable de dire que les ions SO_4^{--} et H^+ sont adsorbés en proportion relative variable avec P (voir § 6, 1, B) et poser (à P constante) :

$$dA = -RT(U_{H^+} . dLc_{H^+} + U_{SO_4^{--}} . dLc_{SO_4^{--}})$$
$$= -RT(U_{H^+} + U_{SO_4^{--}})dL(C\alpha)$$

où U_{H^+}, $U_{SO_4^{--}}$ sont les excès superficiels en ions H^+ ou SO_4^{--} ; c_{H^+}, $c_{SO_4^{--}}$ leurs concentrations dans la solution ; α le coefficient de dissociation de SO_4H_2 dans la solution de concentration brute c. Aux dilutions utilisées α est voisin de 1, d'où :

$$dA = -RT(U_{H^+} + U_{SO_4^{--}})dLc$$

d'où :

$$U_{H^+} + U_{SO_4^{--}} = U = -\frac{1}{RT}\frac{dA}{dLc}$$

Avec $T = 273 + 25 = 298°$ K et passant au log vulgaire la concentration superficielle ionique totale est :

(1) $$U = 1{,}75 . 10^{-11} . a . \text{ions g.-cm}^2$$

où a est la pente de la courbe tensiométrique d'isovoltage.

On a un double calcul à mener : pour les parties rapidement descendantes raccordées aux paliers initiaux (nous appellerons U_1 le coefficient correspondant) et pour les parties moins rapidement descendantes (U_2).

7. Interprétation. — Il découle des résultats précédents que le phénomène établi par Gay pour des non-électrolytes peut être étendu au cas des électrolytes adsorbés à la surface du mercure polarisé.

Dans tous les cas étudiés nous avons mis en évidence deux points anguleux sur les courbes tensiométriques. Entre ces deux points la tension superficielle est fonction linéaire du logarithme de la concentration brute de la solution en corps dissous ce qui conduit, admettant la formule de Gibbs, au résultat :

Tant qu'on parcourt la courbe d'isovoltage sur une portion de pente constante on peut dire que la couche de passage mercure/solution est caractérisée par une concentration totale U constante, comptée en ions-g. libres ou combinés de l'électrolyte dissous (et même probablement par deux concentrations respectivement constantes, ces

concentrations étant toujours comptées en ions libres ou combinés, de l'anion et du cation de l'électrolyte dissous) bien que la concentration de la solution soit variable.

On peut donc admettre que la couche superficielle, l'épiphase, est la même pour des solutions de concentrations différentes.

La formule (1) précédente permet le calcul de cette concentration totale U. Voir tableau II.

1) Le long du palier horizontal l'épiphase ne contient pratiquement pas d'ions de l'acide sulfurique, c'est le cas pour les teneurs en acide inférieures à l'abscisse du point A_1 (ou A'_1). C'est l'épiphase « dilued » d'Adam.

2) Pour les teneurs en acide comprises entre les abscisses des points A_1 (ou A'_1) et A_2 (ou A'_2), on évolue alors sur la partie rapidement descendante, l'épiphase est riche en ions de l'acide sulfurique (U_1) c'est l'épiphase « condensed » d'Adam (9).

Au point A_1 (ou A'_1) nous pouvons considérer qu'il y a équilibre, entre les deux épiphases pauvre en ions et riche en ions qui présentent alors la même tension superficielle.

Suivant la valeur de la tension de polarisation, d'ailleurs, le coefficient U, caractéristique de l'épiphase « condensed » change puisque la pente des courbes d'isovoltage varie.

La courbe $U_1(P)$ a l'allure d'une parabole tangente en son sommet à l'axe $U = 0$, ce point de contact correspond à $P = P_m$ c'est-à-dire au maximum électrocapillaire pour lequel, par suite, la concentration superficielle globale en ions est nulle. Les ions de l'acide SO_4H_2 donc la molécule neutre SO_4H_2 ne s'adsorbent pas. Si nous admettons que cette même molécule neutre continue à ne pas s'adsorber quel que soit P nous admettons que le U calculé ne correspond qu'à U_{H^+} ou à $U_{SO_4^{--}}$ (l'un ou l'autre suivant que l'on est d'un côté ou de l'autre de P_m) et par suite que la charge électrique superficielle par centimètre carré de l'interface est égale à U. F ou 2 U. F (F = 1 faraday). Cette hypothèse entraînerait que la courbe $U_1(P)$ présente une dissymétrie par rapport à l'axe $P = P_m$, U croissant plus vite avec $(P - P_m)$ si $P > P_m$.

Ce résultat est observé en même temps que le résultat corrélatif $|P - P_m| . d = C^{te}$ que P soit plus grand ou plus petit que P_m.

3) Pour les teneurs en acide supérieures à l'abscisse de A_2 (ou A'_2) on pourrait dire que l'on a une nouvelle épiphase plus pauvre que la précédente (U_2).

Au point A_2 (ou A'_2) on pourrait dire qu'il y a équilibre entre l'épiphase plus riche et l'épiphase moins riche en ions. Mais on se heurte à une difficulté ; si on prolonge au delà d'un point A_2 (ou A'_2) la courbe de variation de la tension superficielle en fonction de la concentration (ou de son logarithme) la courbe prolongée, qui cor-

respond à un état métastable de la couche superficielle doit être au-dessus de la partie réelle ; c'est effectivement ce qui se trouve aux véritables points d'Adam où la couche superficielle est scindée en deux épiphases en équilibre mutuel.

Mais aux pseudo-points d'Adam (A_2 ou A_2) c'est l'inverse qui se produit et la courbe prolongée au delà du point anguleux se place au-dessous de la partie réelle, ce qui est thermodynamiquement inexplicable.

Supposons en effet que l'on considère en contact avec le mercure une solution de concentration c sous la tension P_0 et soit s la surface de contact ; la tension superficielle est A_0 (état 1) ; ces valeurs correspondent à un point anguleux A_2.

Faisons passer, à tension électrique constante P_0 la concentration de la solution à $c + dc$ en dissolvant un peu de soluté et faisons passer la surface à $s + ds$, nous définissons un nouvel état d'équilibre (2). Nous pouvons passer de l'état (1) à l'état (2) de deux manières différentes à t constante :

a) Accroissons la concentration en dissolvant un peu de soluté : l'extérieur fournit un travail $d\text{T}$.

Supposons que l'équilibre mercure-solution ait le temps de s'établir la tension superficielle est devenue $A < A_0$.

Accroissons la surface de ds, l'extérieur fournit le travail $A.ds$ et en tout l'extérieur a fourni pour un ensemble de transformations réversibles : $d\text{T} + A.ds = d\text{T}_1$.

b) Opérons d'une autre manière :

Accroissons la concentration en dissolvant un peu de soluté : l'extérieur fournit $d\text{T}$, mais supposons que nous ayons empêché l'équilibre de s'établir entre le mercure et la solution, c'est-à-dire que par métastabilité la tension superficielle soit devenue $A' < A < A_0$ (puisque la courbe d'isovoltage prolongée au delà du point anguleux est au-dessous de la courbe observée, quand c croît). Accroissons la surface s de ds, l'extérieur fournit le travail $A'ds$, faisons cesser la métastabilité (ce qui ne nécessite aucun travail), ce passage est un passage irréversible ; en tout l'extérieur a fourni (pour un ensemble de transformations partiellement irréversibles) :

$$d\text{T} + A'ds = d\text{T}_2$$

or :

$$A' < A \qquad \text{donc} \qquad d\text{T}_2 < d\text{T}_1$$

l'extérieur aurait fourni un travail moindre dans le cas de la transformation irréversible, ce qui est impossible.

Ce résultat théorique se concilie donc mal avec l'existence d'un *équilibre* au point A_2 entre les deux épiphases (A_2 ou A'_2 seront appelés pseudo-points d'Adam).

4) Le passage brusque, quand la dilution varie, d'une épiphase à une autre est à rapprocher de la séparation de telle ou telle phase solide à partir d'une solution. Par exemple à partir d'une solution saline aqueuse il se sépare (quand à pression constante on atteint une certaine température) une phase solide formée, par exemple, par un sel présentant un certain degré d'hydratation, et ceci tant que la concentration varie dans un certain domaine. Quand on change de domaine il se sépare une autre phase solide (correspondant par exemple à un autre degré d'hydratation).

Corrélativement la courbe de solubilité présente un point anguleux ou point de transition. En ce point il y a équilibre possible entre la solution et les deux phases solides précitées.

De même ici dans tel domaine de concentration, à polarisation constante, il s'adsorbe telle épiphase, dans tel autre domaine telle autre épiphase. Les ions adsorbés dans chacun des deux cas pourraient différer par exemple par leur degré d'hydratation (comme les sels solides du cas précédent). Corrélativement la courbe tensiométrique présente un point anguleux ou point d'Adam (qui joue le rôle du point de transition du cas précédent). En ce point il y a équilibre entre les deux épiphases et les deux phases en présence (mercure-solution).

8. Généralisation des résultats. — I. Extension au cas de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique. — A. Les figures 4 et 5 montrent que les mêmes résultats sont obtenus pour NO_3H et ClH avec un *déplacement des domaines*. Le tableau II permet la comparaison entre les valeurs de U (que ce soit U_1 et U_2) pour une même tension de polarisation.

Tableau II

Valeurs comparées de U *en* 10^{-10} *ions-g./cm²*.

P volts	0	0,2	0,4	0,7	1	1,2	1,5	1,8	2
$SO_4H_2U_1$ . .	18	14	7	x	0	x	15	30	37
NO_3HU_1 . .	12	10	4,1	x	0	2,4	7	10	16
$ClHU_1$ . . .	5,8	2,9	x	0	2	4	12	15	19
$SO_4H_2U_2$ . .	1,8	0,6	0,2	x	0	x	2,1	3	7
NO_3HU_2. . .	4	2,6	2,3	x	0	1	2,4	3	3,5
$ClHU_2$ . . .	1,1	0,74	x	0	0,74	1,8	4,3	5,2	6

Remarque 1. — Le lieu des points (α_1 et α'_1) se confond dans tous les cas avec la courbe électrocapillaire de l'eau pure. Les lieux des

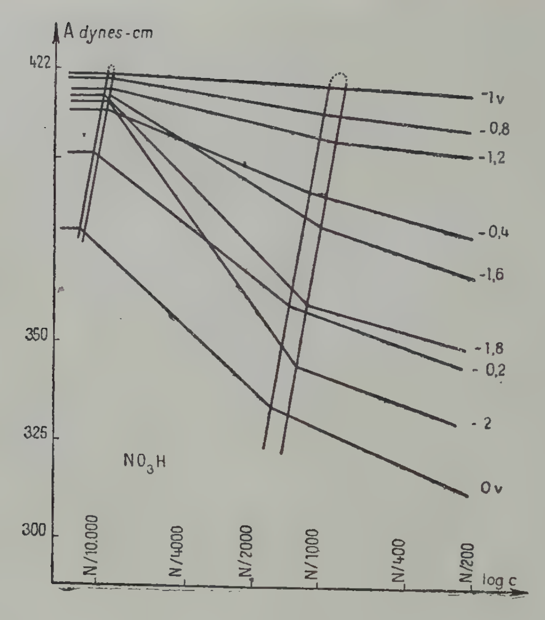

A dynes-cm
422
350
325
300
NO3H
-1v
-0,8
-1,2
-0,4
-1,6
-1,8
-0,2
-2
0v
N/10.000
N/4000
N/2000
N/1000
N/400
N/200
log c

Fig. 4.

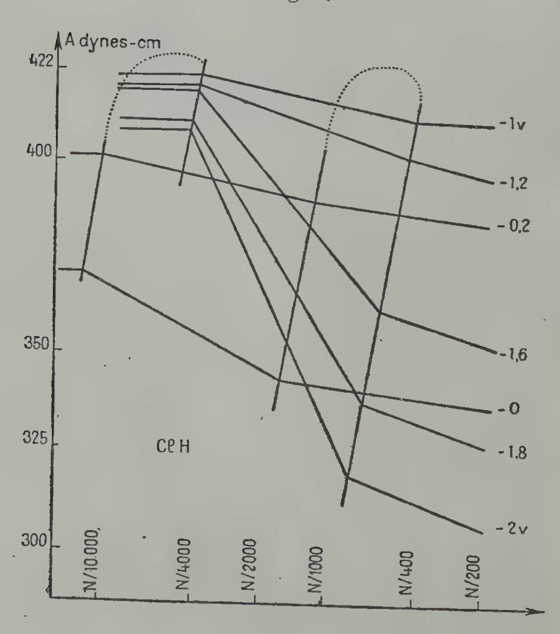

A dynes-cm
422
400
350
325
300
ClH
-1v
-1,2
-0,2
-1,6
-0
-1,8
-2v
N/10.000
N/4000
N/2000
N/1000
N/400
N/200

Fig. 5.

points (α_2 et α'_2) sont trois courbes en cloche voisines bien que leurs maximums soient atteints pour des valeurs différentes de P (pour ClH $P_m = 0{,}7$ V. au lieu de 1 V. pour NO_3H et SO_4H_2).

Remarque 2. — La valence des ions étant la même dans le cas des acides NO_3H et ClH la dissymétrie signalée pour SO_4H_2 sur la courbe U(P) (§ 7, 2) ne doit pas s'observer, ce qui est vérifié.

II. Extension au cas du chlorure de sodium. — Il faut différencier les deux cas : $P > P_m = 0{,}55$ V. et $P < P_m$.

1) Si $P > P_m$. On trouve sans difficulté le point d'Adam A'_1 et le pseudo-point d'Adam A'_2 bien que les deux droites inclinées raccordées aient des pentes plus voisines que dans le cas précédent.

Exemple : $P = 1{,}6$ V. :

pour ClH les pentes sont 0, 64, 24
pour ClNa les pentes sont 0, 26, 20

d'autre part le domaine central est plus étendu.

2) Si $P < P_m$. On trouve encore un palier initial, puis, raccordée en un point B_1 une droite de faible pente, mais au degré d'exactitude avec lequel les valeurs de la tension superficielle sont définies, dès que la dilution est assez forte le point anguleux ne se place pas avec précision ; on hésite entre deux possibilités. La droite étant assez bien déterminée seulement pour les solutions concentrées ou bien, première hypothèse, le point d'intersection du palier horizontal avec la droite extrapolée est un point d'Adam A_1 (le point d'Adam A_2 n'existant pas) ou bien, deuxième hypothèse, B_1 n'a pas de sens physique, l'extrapolation n'est pas justifiable, les points A existent mais aucun d'eux n'est localisable, en particulier la pente de la portion A_1A_2 n'est pas déterminable avec exactitude.

Cette difficulté est à rapprocher de celle rencontrée dans le cas des acides au voisinage de P_m ; ici en effet comme P_m est petit (— 0,55 V.) dès les premières mesures où $P < P_m$ on est très près de cette valeur P_m. Pour $P = 0$ la présence des *deux* points anguleux se fait pressentir (sans qu'on puisse toutefois les placer avec certitude) car $P = 0$ est la valeur la plus éloignée de P_m. Ce résultat obtenu pour $P = 0$ et ceux obtenus pour $P > P_m$ plaident en faveur de l'existence des deux points A_1 et A_2 (voir au § 18 comment cette affirmation trouvera confirmation). Nous allons trouver un autre argument.

3) Comme précédemment nous avons tracé le réseau des courbes de Gouy. *Le maximum n'est pas le même pour toutes les concentrations* (on ne trouve pas de droite horizontale sur le réseau d'isovoltage). Si on trace sur ce réseau de Gouy la courbe donnant la tension superficielle aux points anguleux (fig. 7, 2) en fonction de la tension P on retrouve la courbe électrocapillaire de l'eau pure (lieu

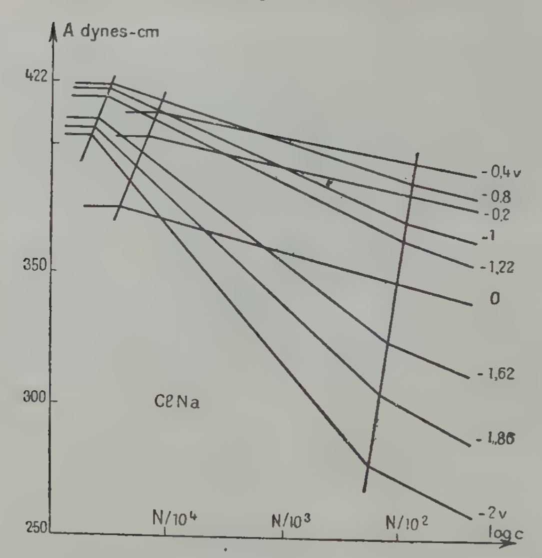

A dynes-cm
422
350
300
250
CℓNa
N/10⁴
N/10³
N/10²
log c
- 0,4 v
- 0,8
- 0,2
-1
- 1,22
0
- 1,62
- 1,86
- 2 v

Fig. 6.

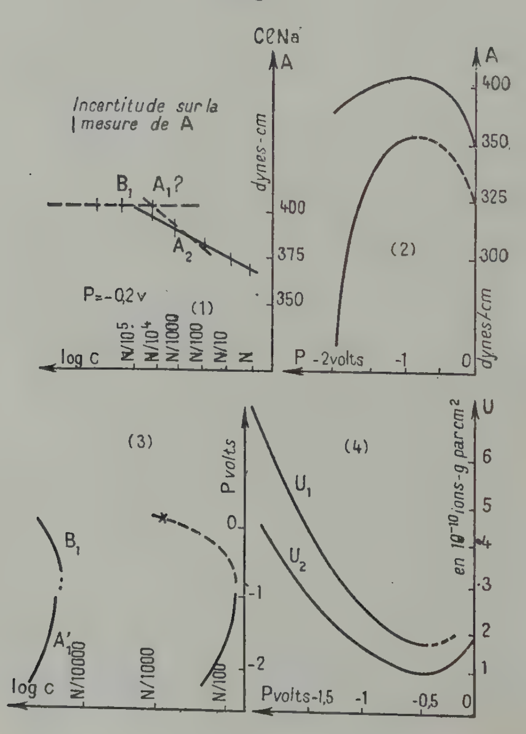

CℓNa
A
dynes-cm
Incertitude sur la mesure de A
B1 A1?
A2
400
375
350
P=-0,2 v
(1)
log c
N/10⁵
N/10⁴
N/1000
N/100
N/10
N
A
400
350
325
300
(2)
dynes/cm
P -2volts
-1
0
(3)
P volts
0
-1
-2
B1
A'1
log c
N/10000
N/1000
N/100
(4)
U
en 10⁻¹⁰ ions-g par cm²
6
5
4
3
2
1
U1
U2
P volts -1,5
-1
-0,5
0

Fig. 7.

des points α_1 et α'_1) en faisant correspondre α_1 à B_1 (même si B_1 n'a pas de sens physique α_1 sera sur la courbe électrocapillaire de l'eau pure et l'étude effectuée ne donne aucun renseignement). Le lieu des points α_2, α'_2 est une courbe d'allure parabolique qui ne touche pas la courbe précédente comme dans le cas des acides, la branche de courbe, qui serait le lieu des points α_2 n'a pas été déterminée, les points A_2 n'étant pas déterminés avec exactitude (sur la fig. 7, 2 cette partie est en trait discontinu).

4) Comme pour les acides nous avons déterminé par application de la formule (1) (§ 5) les excès superficiels U_1 et U_2 en fonction de P. Nous obtenons deux courbes intéressantes : la courbe $U_1 = f(P)$ (fig. 7, 4) pour les parties rapidement descendantes des courbes d'isovoltage, bien déterminée pour $P > P_m$; ainsi que la courbe $U_2 = f(P)$ pour les parties faiblement descendantes dans le même domaine.

Pour $P < P_m$ la courbe $U = f(P)$ déduite des pentes des droites d'isovoltage se raccorde à la courbe $U_2 = f(P)$ au point $P = P_m$, et non pas à $U_1 = f(P)$. Donc le doute est levé et le choix peut être fait entre les deux hypothèses émises au paragraphe 2 précédent. Le point BI n'a pas de sens physique, d'où le résultat :

Les points A_1 et A_2 existent même pour $P < P_m$ mais on ne peut les localiser avec exactitude par la méthode utilisée, aussi l'excès U_1 n'est pas calculable pour $P < P_m$ (courbe en trait discontinu sur la figure 7, 4).

La figure 7, 3 indique la courbe de la tension de polarisation aux points anguleux en fonction de log *c*.

Les parties correspondant aux points B_1 et A'_1 ne se raccordent pas exactement (parce que justement B_1 n'est pas le point vrai d'Adam A_1). La partie correspondant aux points A'_2 s'arrête au point $P = P_m$ puisque les points A_2 ne sont pas déterminés (sauf pour $P = 0$).

Remarque. — Ici pour P_m la pente de la droite d'isovoltage n'est pas pratiquement nulle, donc lorsque ce qui s'adsorbe est ClNa neutre (ou plus exactement des ions Na^+ et Cl^- en quantités équivalentes) U n'est pas nul. Il en résulte qu'ici nous ne pouvons plus dire que U calculé corresponde uniquement à U_1 ou U_2 (selon que l'on se trouve d'un côté ou de l'autre de P_m) mais à la somme des deux.

DEUXIÈME PARTIE

MÉTHODES ÉLECTRIQUES D'ÉTUDE DES SINGULARITÉS DE LA SURFACE DE CONTACT MERCURE-ÉLECTROLYTE

9. Discussion théorique. — Evoluons sur une courbe de Gouy : nous pouvons rencontrer deux points anguleux α_1 et α_1', ou α_2 et α_2' (fig. 3*b* et *d*). Sur une portion comme $y'\alpha_2'$ la surface de contact mercure-solution est formée par une épiphase II (caractérisée par l'excès superficiel U_2 d'ailleurs fonction de la polarisation P). Pour la tension de polarisation P_2 l'épiphase change de nature (devient « condensed ») et on passe à une épiphase I (caractérisée par l'excès superficiel U_1 qui sera fonction continue de la polarisation).

Ce changement brusque de la nature de l'épiphase entraîne le changement brusque du taux de variation de la tension superficielle avec P : en α_2' comme en tout point anguleux α on a deux tangentes. D'après la théorie de Lippmann (1) ce taux de variation représente la densité de charge à la surface de contact mercure électrolyte. Cette théorie de Lippmann et Helmoltz (27) indique que la charge électrique totale de la surface de contact est nulle et provient par parties égales d'une part du mercure et d'autre part de la solution. C'est la valeur absolue de ces deux parties égales qui, rapportée à l'unité de surface de contact, donne la densité de charge électrique *d*. Cette densité s'annule quand la différence de potentiel est égale à P_m. Quand *d* s'annule la différence de potentiel mercure-solution ne s'annule pas nécessairement : il n'en serait ainsi que si les épaisseurs de chacune des deux couches d'Helmoltz étaient négligeables devant leur distance (11).

On a donc :

$$d = \frac{dA}{dP} . \qquad (2)$$

Il est donc manifeste qu'à toute anomalie sur la courbe de Gouy signalée dans la première partie devrait correspondre une anomalie sur la courbe de variation de *d* avec P.

On est donc amené à mesurer *d*.

10. Mesure de la densité électrique superficielle. — Le montage est celui de la figure 8.

L'électrode à goutte se comporte comme un générateur. Quand la surface de la goutte s'accroît des charges positives sont empruntées

au mercure, des charges négatives à la solution et l'interface se charge comme un condensateur (chaque centimètre carré prenant la charge d correspondant à la valeur de la tension superficielle correspondant à la polarisation imposée). La goutte tombe entraînant l'ensemble des charges $\pm$. Au contact de l'électrode fixe les charges positives sont restituées à ce mercure et les charges négatives à la solution. Les charges positives circulent dans le circuit électrique et vont charger une armature du condensateur C dont l'autre armature prend la charge négative libérée au mercure capillaire par l'arrachement des charges superficielles positives à lui empruntées. L'électromètre E (une paire de quadrants au sol comme le mercure capillaire a, l'aiguille à + 36 V., l'autre paire de quadrants à l'électrode b) indique

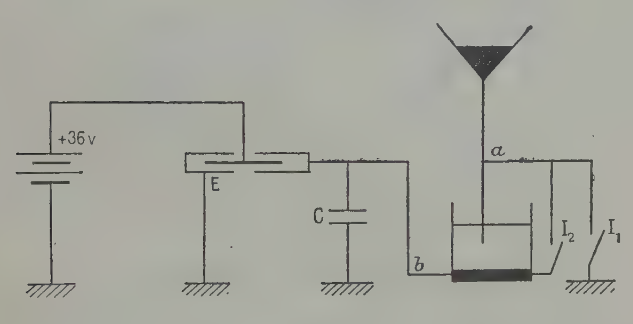


Fig. 8.

la d. d. p. aux bornes du condensateur C (10 μF). Cette capacité étant grande la charge est assez lente pour qu'on puisse suivre l'élongation du spot de l'électromètre avec le temps.

L'élongation d'équilibre est inférieure à celle qui correspond au maximum électrocapillaire que l'on devrait théoriquement atteindre. En effet si les seules charges transportées étaient celles entraînées mécaniquement par les gouttes suivant la théorie précédente l'équilibre électrique serait atteint lorsque, par suite de la polarisation progressive du mercure capillaire, la densité de charge des gouttes alors formées serait nulle (au maximum $d = \frac{dA}{dP} = 0$).

La courbe de charge (fig. 9) tend asymptotiquement vers la droite $P = P_\infty$ (cette asymptote correspond au cas où si l'on réunissait les deux mercures par un fil conducteur siège d'une f. e. m. opposée à P_∞ aucun courant ne passerait. Ce qui a été vérifié, voir § 11).

Par exemple : SO_4H_2 N/1 500, $P_\infty = 0{,}212$ V. au lieu de $P_m = 1$ V.

L'hypothèse faite est erronée, la courbe expérimentale est au-dessous de la courbe théorique.

S'il y avait coïncidence on aurait : q étant la charge d'une goutte supposée constante pendant le court intervalle de temps dt pendant lequel il tombe dn gouttes :

$$C.dP = q.dn$$

et graphiquement :

$$q = C\frac{ab}{bc}$$

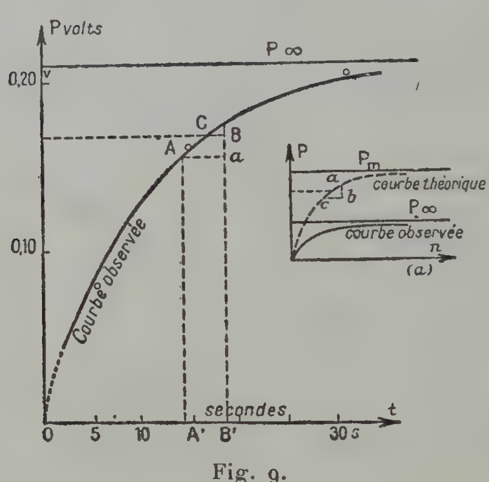


Fig. 9.

qui donnerait la charge d'une goutte pour la polarisation P au voisinage du point courant a et la densité d, la surface de la goutte supposée sphérique étant appréciable. Le calcul donne :

SO_4H_2 N/1 500.

Tableau III

P	0,10 V.	0,15	0,18	0,20	0,212
dP/dn en volts/seconde .	0,080	0,056	0,034	0,015	0
d U. E. S. par cm² . . .	48 000	30 000	19 000	8 500	0
dA/dP calculé sur courbe de Gouy.	60 000	50 000	36 600	30 000	29 000

La densité est trouvée bien trop faible et tend trop vite vers o.

Les charges calculées par la formule de Lippmann correspondent à la quantité d'électricité $dQ = \left(\frac{\partial q}{\partial s}\right) dS$ qui, à composition constante de la solution et à différence de potentiel constante entre les deux mercures, est réversiblement empruntée (ou restituée) à la phase mercure quand la surface de contact S croît (ou décroît). Pendant la formation de la goutte une certaine quantité d'électricité doit donc être empruntée (ou restituée) au mercure qui ne serait pas restituée (ou empruntée) à ce mercure si l'on faisait (au capillaire) résorber cette même goutte ; ceci met en évidence l'irréversibilité du phénomène.

La surface de contact mercure-solution ne fonctionne donc pas parfaitement comme une paroi imperméable à toute particule électrisée provenant soit du mercure, soit de la solution.

Le phénomène étudié est donc partiellement réversible et partiellement irréversible. L'établissement de la formule de Lippmann suppose qu'on peut lui appliquer les règles de la thermodynamique comme s'il était entièrement réversible (comme on le fait dans l'étude de l'effet Thomson ou des piles de concentration). On peut considérer que, comme dans tous ces cas analogues, la formule trouvée est exacte.

Dans sa partie irréversible le phénomène consisterait en un passage irréversible de particules électrisées à travers la couche de passage mercure-électrolyte, aussi bien pendant la formation de la goutte que pendant sa chute. Ce passage pourrait se faire dans les deux sens, du mercure vers la solution (restes positifs de mercure ou électrons), ou de la solution vers le mercure (ions SO_4^{--} ou H^+ provenant de l'acide, ou OH^- provenant de l'eau). Les H^+ passés dans le mercure donnant avec ses électrons l'atome H (retenu sous forme H occlus ou dissous), OH^- donnant avec les restes positifs du mercure, du sulfate, de l'hydrate ou de l'oxyde ou leurs produits de décomposition.

Cette perte de charges, par « fuite » du condensateur équivalent, expliquerait une charge insuffisante du condensateur C dont l'accroissement de charge avec le temps résulterait seulement de la charge « résiduelle ».

Posons que la « fuite » est proportionnelle à la polarisation P donc, dans dt seconde, égale à $K.P.dt$.

On aurait pour l'accroissement de la charge du condensateur dans ce petit intervalle de temps :

$$C.dP = n.q.dt - K.P.dt$$

n = nombre de gouttes par seconde.

Graphiquement (fig. 9) on aurait :

$$q = \frac{K.BB'.A'B' + C.aB}{n.A'B'} .$$

Si l'hypothèse faite est suffisante nous devons vérifier que l'expression :

$$K = \frac{n.q \ A'B' - CaB}{A'B'.BB'}$$

reste constante quand P varie, q étant donnée par la formule de Lippmann.

On trouve avec les valeurs au tableau IV :

Tableau IV

P volts	0,10	0,15	0,18	0,200	0,212
K c.g.s. . . .	$1,8.10^6$	$1,65.10^6$	$1,35.10^6$	$1,6.10^6$	$2,1.10^6$

K n'est pas constant à 15 p. 100 près environ.

Nous ne pouvons pas par conséquent calculer avec assez de précision le terme de fuite à l'aide de l'hypothèse que nous avons faite. Nous obtenons l'ordre de grandeur de d, mais nous ne pouvons mettre en évidence une variation brusque de d en un point anguleux, la discontinuité étant inférieure à l'erreur avec laquelle nous calculons d.

En effet soit la solution $SO_4H_2C = N/1\,500$ qui présente un point d'Adam pour $P_a = 0,3$ V. La droite log $c = C^{te}$ coupe le réseau des droites d'isovoltage : la courbe $P = P_a - dP$ est coupée en B_1. La densité de charge superficielle pour la tension $P_a - dP/2$ est sensiblement $d_1 = AB_1/dP = dA/dP$.

Si dP est petit cette expression donne une valeur assez approchée de d pour la tension P_a mais pour l'épiphase avant le point anguleux.

La même droite log $c = C^{te}$ coupe la courbe d'isovoltage $P = P_a + dP$ en B_2 et on peut dire que $d_2 = AB_2/dP$ représente la densité de charge pour la valeur P_a mais pour l'épiphase après le point anguleux.

Les pentes des *deux tangentes* en un point anguleux sur la courbe de Gouy ne sont en effet pas déterminables graphiquement avec précision d'où l'artifice précédent.

Dans le cas considéré le saut de densité est :

$$\Delta d = 3\,000 \text{ U. E. S.}$$

La valeur moyenne de d étant de 30 000 U. E. S. la variation brusque à déceler est 10 o/o de la quantité mesurée ; avec une mesure à 15 o/o la variation est indécelable.

Malgré ce résultat négatif nous avons développé les résultats pré-

cédents parce qu'il est intéressant de voir comment l'hypothèse faite conduit, malgré tout, à l'ordre de grandeur de la valeur de d.

Remarque. — D'après la théorie précédente la densité superficielle est liée à la pente de la courbe $P = f(n)$: il serait donc intéressant, même si la relation entre d et cette pente n'est pas établie explicitement, de voir si ces courbes présentent des points anguleux. La théorie de Lippmann et le résultat précédemment rappelé étant exact on devrait, si les conclusions de la première partie le sont aussi, trouver les

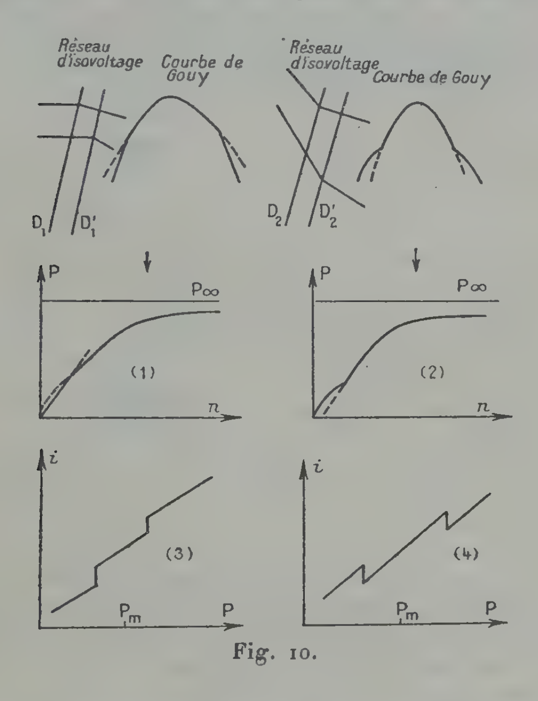


Fig. 10.

deux types de courbes de la figure 10 courbe (1) lorsque P s'éloignant de P_m on franchit la courbe $(D_1D'_1)$ et la courbe (2) lorsque P s'éloignant de P_m on franchit la courbe $(D_2D'_2)$.

En fait ces courbes $P = f(n)$ sont déterminées avec trop peu de précision pour que ce résultat ait pu *effectivement* être vérifié.

Le montage précité n'est convenable que pour faire une étude pour $P < P_\infty$. Dans les autres cas il faudrait modifier le montage. Cette recherche nous a conduit à la méthode électrométrique.

11. Méthode électrométrique. — La solution est placée dans un vase A (fig. 11) au fond duquel se trouve le mercure de la large électrode.

La section du vase est suffisante pour qu'on puisse y loger une *électrode collectrice* B formée par un tube à essai auquel on a soudé un petit tube formant siphon pour en permettre la vidange. B contient un peu de mercure et un fil de platine établit le contact électrique avec une paire de quadrants de l'électromètre E.

La déviation de l'aiguille de E renseigne sur le potentiel de B. Nous appellerons E_h l'indication de l'électromètre quand les gouttes coulent hors de B et E_c quand B les recueille. On intercale le galvanomètre G qui donne l'intensité du courant. Les résultats sont reproductibles si on opère avec le même capillaire, une vitesse de chute des gouttes constante, un niveau fixe du mercure dans les deux électrodes.

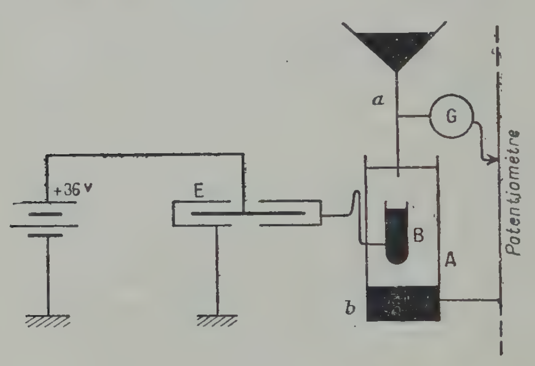


Fig. 11.

Si on arrête l'écoulement l'électromètre indique $E_a = P$ volts. P étant la tension imposée car le courant est très faible $I = 0$. La courbe $E_a(P)$ est la droite de pente $+ 1$ (fig. 12).

Si le mercure coule hors de B l'électromètre indique $E_h < P$.

Si le mercure coule dans B :

Si $P = 0$ le spot dévie (à droite par exemple) et G donne I (dans le sens mercure *b* vers mercure capillaire *a* ; convention $I < 0$).

Accroissons P : le spot dévie toujours à droite mais un peu moins ; $|I|$ diminue ($I < 0$). Dans ces conditions d'une expérience (où le mercure coule dans B) à l'autre (où il coule hors de B) le déplacement est à gauche. Dans ces conditions où P est petit, l'électromètre indique $E_c > P$.

Accroissons P : alors d'une expérience (où le mercure coule hors de B) à l'autre (où il coule dans B) le déplacement du spot est à gauche, c'est l'inverse du cas précédent et : $E_c < P$. Simultanément I est devenu positif et croissant avec P.

On peut déterminer P_0 tel que d'une expérience à l'autre le spot ne

dévie pas, l'électromètre indique $E_0 = P_0$ et $I = 0$. Cette valeur est la valeur P_∞ de l'expérience du § 10.

La figure donne les courbes I(P) et E(P) (que j'appellerai courbe polarographique et courbe électrométrique). Ce sont deux droites (sensiblement) raccordées pour $P = P_0$ valeur pour laquelle il y a fort changement de pente.

Ces résultats mettent en relief la variation corrélative de I et de P.

Remarque. — La méthode qui consiste à étudier I(P) ou méthode polarographique a été décrite par Heyrovsky. Nous ne la connaissions pas au moment où ces expériences ont été faites, il est vrai qu'à cette date très peu de mémoires avaient paru en France sur cette question. Nous ne relaterons évidemment que le point de vue particulier auquel nous nous sommes placé.

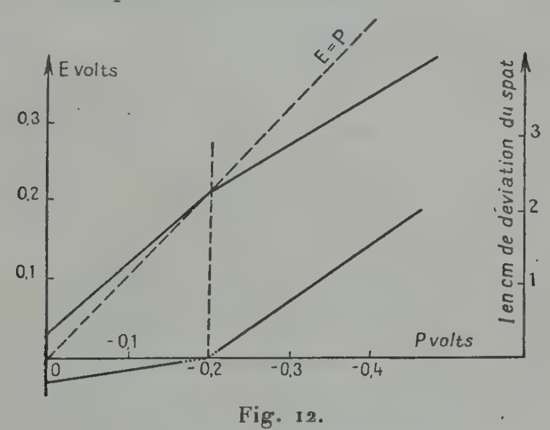


Fig. 12.

12. Corrélation des variables I et E. — I est fonction linéaire de P (supposons $P > P_0$), de même E_c, donc I varie linéairement avec E_c.

Relions I et $P - E_c$ on a par exemple :

SO_4H_2 N/2 000.

TABLEAU V

$(P - E_c)$ volts . . .	0,08	0,12	0,14	0,17	0,24
10^5 I ampere . . .	2,1	3,3	3,5	4,8	6,3
$\rho = \frac{P - E_c}{I}$ ohms . .	3 800	3 640	3 900	3 350	3 800

Ce qui donne :

$$P - E_c = \rho I.$$

P, homogène à une résistance, sera exprimée en ohms :

$$\rho = 3\,700 \pm 120 \text{ ohms}.$$

Pour la solution plus diluée :

$$SO_4H_2\ N/10\,000.$$

Tableau VI

$P - E_c$ volts	0,051	0,10	0,15	0,20	0,25
10^5 I ampère	1,14	2,7	4,0	5,3	6,7
ρ ohms	3 600	3 700	3 750	3 780	3 730
$\rho = 3\,700 \pm 70$ ohms.					

Donc ρ ne varie pratiquement pas avec la concentration : il ne semble donc pas que l'on puisse assimiler ρ à la résistance due à l'électrolyte entre l'électrode fixe et l'électrode collectrice B car alors ρ varierait sensiblement en raison inverse de la concentration.

La résistance ohmique intervient peu. Ce qui doit intervenir c'est la plus ou moins parfaite réalisation de la paroi imperméable aux particules électrisées. On pourra interpréter ainsi le résultat :

L'électrode B acquiert un potentiel E_c constant, d'autre part elle reçoit I coulombs par seconde apportés par les gouttes, donc elle en perd juste autant par fuite ; or la différence de potentiel entre l'électrode B et le large mercure non polarisé est $(P - E_c)$, il suffit d'admettre que la fuite est proportionnelle au degré de polarisation de B, donc à $P - E_c$ et on a bien : $\rho I = P - E_c$.

En revenant au cas étudié à la fin du paragraphe précédent on aurait une relation analogue en ce qui concerne la fuite, non plus de l'électrode collectrice, mais de la goutte pendant sa formation et sa chute ; alors la polarisation de la goutte étant P, la fuite serait KP avec $\frac{1}{K} = \rho'$.

ρ' serait différent de ρ puisque la surface de la goutte est inférieure à celle de B, donc ρ' doit être supérieur à 4 000 ohms. On aurait :

$$\frac{\rho'}{\rho} = \frac{\text{surface de B}}{\text{surface moyenne des gouttes}}.$$

Dans nos expériences ce rapport était voisin de 50 ; or on a trouvé $K = 1,7 . 10^6$ c. g. s. u. e. s. ou encore avec le changement d'unités :

$$\rho' = \frac{1}{K} = 180\,000 \text{ ohms}$$

qui diffère bien peu de :

$$50\rho = 50 \times 3\,760 = 188\,000 \text{ ohms.}$$

En résumé on voit que l'étude électrométrique (courbe E(P)) et l'étude polarographique (courbe I(P)) sont interchangeables. Les sensibilités des deux méthodes sont comparables. L'étude des deux grandeurs I et E renseigne sur les termes de fuite, leur étude simultanée en permettrait même une quantification.

13. Intérêt de la méthode électrométrique. — Justifions alors pourquoi la mesure de E permet de déceler un changement brusque de l'interface mercure-solution.

Admettons pour le moment comme valables les conclusions de la première partie. Quand, évoluant sur une courbe de Gouy, on rencontrera un point anguleux α on changera d'épiphase, soit que la nature des particules adsorbées ait changé brusquement ou leur concentration superficielle (par exemple parce que le degré d'hydratation des ions aura changé (§ 7) ou, ce qui en découle et que nous avons vu, parce que la capacité superficielle du condensateur équivalent aura varié (c'est-à-dire aussi d).

Alors le coefficient de fuite changera et par suite la *courbe électrométrique devra présenter un saut brusque*.

Réciproquement tout saut sur une courbe électrométrique sera signe d'un changement d'épiphase.

14. Intérêt de la méthode polarographique. — Si I était uniquement le courant de transport mécanique (nous le désignerons par i) on aurait :

$$i = nsd$$

(n = nombre de gouttes, de surface moyenne s, tombant par seconde).

Si les conclusions de la première partie sont valables on devrait trouver la courbe (3) de la figure 10 quand P s'éloignant de P_m on franchit la courbe $(D_1D'_1)$ ou la courbe (4) quand on franchit la courbe $(D_2D'_2)$.

Mais le courant est somme algébrique de deux autres : l'un i dû au transport mécanique des charges, l'autre i' courant ohmique. La surface mercure-solution se comporte comme un condensateur imparfait (ou shunté), il y a un courant de charge de ce condensateur (i) et le

courant ohmique (remarquer que ce courant i' est dû à des particules électrisées traversant la surface de contact mais participant au transport du courant total et non pas à une fuite de charges perdues).

Si par un mécanisme quelconque, la nature de l'épiphase restant constante d venait à varier brusquement on aurait :

$$\Delta I = \Delta i = k . \Delta \left(\frac{\delta A}{\delta P}\right)_c .$$

Si en même temps que d la nature de l'épiphase varie brusquement :

$$\Delta I = \Delta i + \Delta i' \neq k . \Delta \left(\frac{\delta A}{\delta P}\right)_c$$

mais *dans tous les cas* un changement brusque dans l'épiphase amènera une variation brusque de l'intensité totale (la seule que l'on mesure).

Réciproquement tout saut sur une courbe polarographique sera l'indice d'un changement d'épiphase.

Remarque. — Ce changement d'épiphase peut amener un saut de courant (ou de E) non seulement par un changement brusque de la perméabilité de l'interface aux ions mais par une variation brusque de la force contre-électromotrice du générateur équivalent au condensateur formé par l'interface. Nous grouperons ces deux cas en disant qu'il y aura variation d'une *résistance du contact* mercure-solution.

15. Conclusion de la seconde partie. — La mesure de la densité superficielle de charge qui théoriquement devrait fournir les renseignements sur les changements brusques d'épiphase s'est révélée comme *pratiquement* inutilisable.

Par contre la mesure du potentiel d'une électrode auxiliaire collectrice des gouttes, susceptible de mesure précise, doit permettre cette recherche.

Elle est en liaison très étroite avec la méthode polarographique de Heyrovsky.

Celle-ci étant malgré tout plus simple (électrode auxiliaire inutile) c'est celle que nous allons utiliser modifiant d'ailleurs nettement le mode opératoire habituellement utilisé par cet auteur.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE POLAROMÉTRIQUE

Au lieu d'étudier les courbes de variation de l'intensité I avec la tension de polarisation P (à $c = C^{te}$), comme dans la méthode polarographique habituelle (13), nous étudierons les courbes d'isovoltage de variation de l'intensité en fonction du logarithme de la concentration. La corrélation entre les courbes tensiométriques ($A = f(\log c)$) et ces courbes *polarométriques* ($I = \varphi(\log c)$) sera immédiate.

16. Résultats relatifs à SO_4H_2. — 1° *Forme générale de la courbe.* — La courbe polarométrique d'isovoltage se compose de trois portions de droites (fig. 13). On passe d'une portion de droite à une

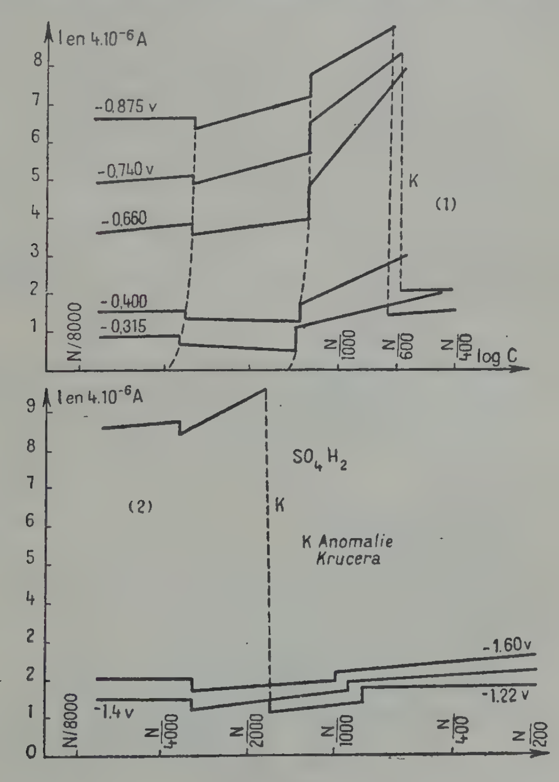


Fig. 13.

autre par une discontinuité brusque (un ressaut ou une chute), et non pas par un point anguleux.

Pour la même valeur de la tension de polarisation le saut sur la courbe polarométrique se produit pour la même valeur de la concentration qui donnait le point anguleux sur la courbe tensiométrique.

2° *Réseau des courbes polarométriques.* — Le tableau VII résume les résultats précisant l'ordre de grandeur de I.

Tableau VII

I *en* 10^{-7} *ampère.*

P volts \ C	N/400	N/600	N/1 000	N/1 500	N/2 000	N/3 000	N/4 000	N/8 000
0,175	0	0	0	− 2	0	0	+ 4	+ 10
0,315	76	68	66	24	26	32	36	44
0,400	144	116	88	54	56	62	64	6[illegible]
0,66	312	312	224	106	150	146	154	152
0,74	80	80	280	220	212	204	204	202
0,875	66	64	328	288	272	256	2[illegible]8	256
1,220	108	106	96	92	402	388	390	390
1,400	118	116	104	100	96	92	104	104
1,600	128	128	128	117	114	112	120	120

17. Difficultés au voisinage de P_m. — Ici encore il se produit une difficulté pour 0,7 V. < P < 1,4 V. comme on l'a signalé dans l'étude tensiométrique.

Mais alors que dans cet intervalle de polarisation, autour de P_m, les mesures de tensions superficielles étaient entachées d'une forte erreur et que les courbes tensiométriques restaient mal déterminées, les courbes polarométriques restent faciles à construire.

La singularité qui se produit est qu'on peut observer *non plus trois* portions de droites (avec deux ressauts) *mais quatre* portions de droites (avec trois ressauts).

Ce ressaut supplémentaire noté K sur les graphiques est extrêmement fort, par exemple 10 à 20 fois supérieur aux sauts de courant qui correspondent aux points anguleux étudiés.

Il apparaît pour des concentrations d'autant plus faibles que la tension de polarisation est plus forte. Par exemple on l'observe pour $c = N/600$ avec $P = 0,74$ V. ; pour $c = N/1\,500$ avec $P = 1,22$ V.

Il arrive ainsi que pour tout un groupe de concentrations on observe un courant plus faible pour une polarisation plus forte, ce qui est inattendu.

Pour clarifier la question nous avons construit pour ces solutions les courbes polarographiques I(P) en même temps que les courbes électrométriques E(P).

Nous avons trouvé qu'au delà de la valeur P_θ (§ 12) la variation de E_c est linéaire mais à partir d'une valeur P'_a on observe une *brusque croissance de* E_c (avec montée verticale de la courbe), ensuite le taux de variation de E_c avec P redevient normal. Simultanément le courant I diminue brusquement et il y a une cassure (vers le bas) sur la droite I(P) (fig. 14).

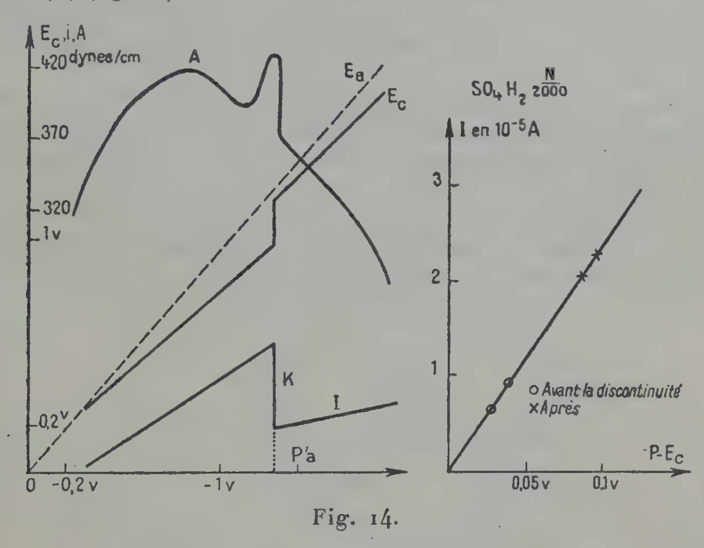


Fig. 14.

Cette anomalie est tellement forte que nous avons pensé qu'elle avait dû être trouvée. Nous l'avons identifiée comme étant l'anomalie de Kucera (4) expliquée par Heyrovsky et Simuneck (12) (c'est au cours de cette recherche que nous avons connu la méthode polarographique).

Reprenant les mesures de Gouy, mais par la méthode des gouttes, Kucera a mis en évidence qu'au voisinage du maximum la courbe électrocapillaire s'écartait de la courbe régulière établie par Gouy, par la méthode statique de dénivellation capillaire (utilisée aussi par Lippmann).

L'anomalie est liée au renouvellement de la surface de la cathode mercurielle. L'interprétation sera donnée plus loin (§ 19). Heyrovsky et Simuneck ont rattaché à cette anomalie la chute de courant sur la courbe polarographique.

Nous établissons aussi la corrélation avec l'anomalie sur la courbe électrométrique.

La figure 14 donne la correspondance entre 3 courbes construites par nous.

Cette chute de Kucera se produisant pour des tensions P'_a d'autant plus fortes que C est plus faible (elle est liée à la conductivité de la solution (12)) on explique le déplacement du ressaut (K) des courbes polarométriques.

On explique ainsi les difficultés dans l'établissement des courbes tensiométriques dans le domaine de tension voisin de P_m. On conçoit donc qu'une *localisation préalable des anomalies de Kucera ait dû* être faite pour éviter de la confondre avec l'une ou l'autre des singularités recherchées qui, nous le montrerons, ont une cause différente (§ 20).

Remarque. — Du réseau des courbes polarométriques d'isovoltage on peut déduire un réseau de courbes polarographiques I(P). Pour une composition de la solution telle que la droite $c = C^{te}$ coupe sur le réseau d'isovoltage le lien des discontinuités la courbe polarographique présentera elle aussi un ressaut, d'ailleurs plus difficile à mettre en évidence que sur la courbe polarométrique. C'est pour cela que nous avons construit les courbes d'isovoltage.

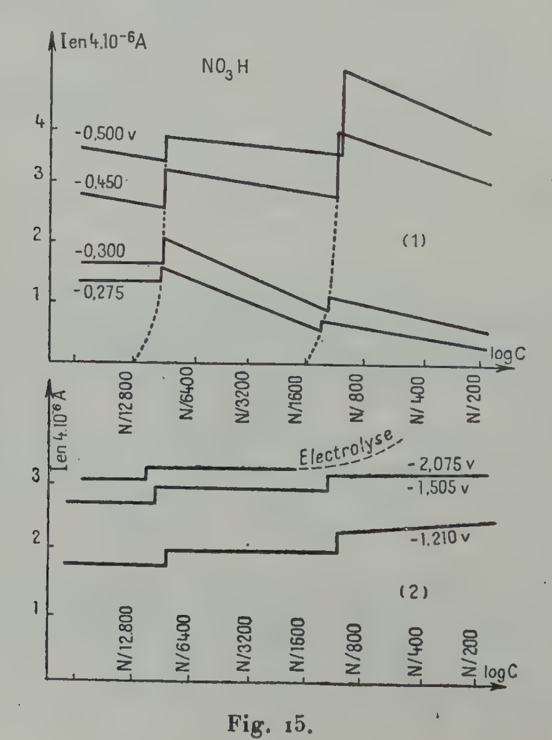


Fig. 15.

18. Extension aux cas de NO_3H, ClH, ClNa. — Les figures 15, 16, 17 résument les résultats, concordants, ici encore, avec ceux de l'étude tensiométrique.

Il est intéressant de signaler que cette étude polarométrique lève le

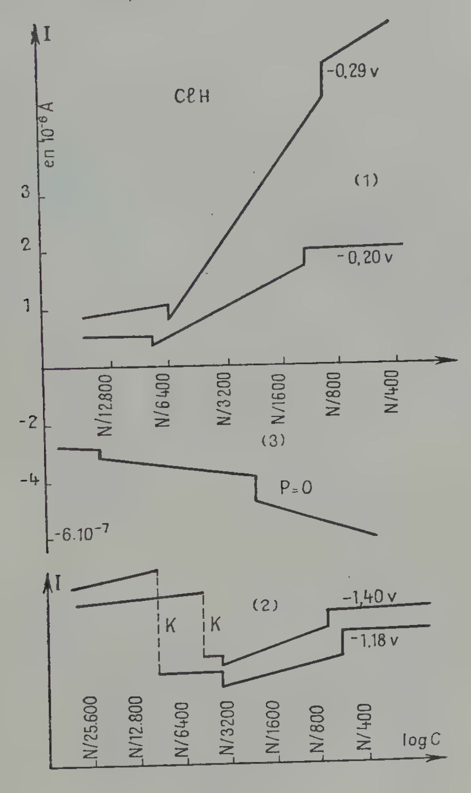


Fig. 16.

doute quant à l'existence des points d'Adam dans le cas du ClNa (pour $P < P_m$).

Les sauts de courant sont très nets pour toutes les valeurs de P et par corrélation, on peut placer, dans les cas douteux, les points anguleux sur les courbes tensiométriques.

Les points A_1 ainsi placés sont décalés à partir des points B_1 (§ 8) vers les fortes concentrations et les points A_2 sont fixés. Les excès superficiels calculés alors à partir des pentes des segments A_1A_2 (excès U_1) varient avec P suivant une courbe qui se raccorde bien à

la courbe U(P) dont on n'avait pu tracer que l'arc correspondant à $P > P_m$.

En résumé *confirmation* par la méthode polarométrique des résultats de la première partie.

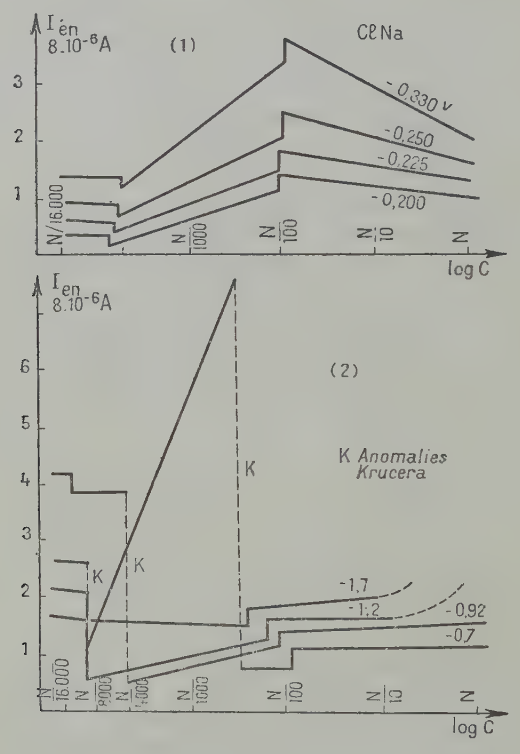


Fig. 17.

19. Nécessité d'expériences nouvelles. — 1) *Nécessité de connaître l'interprétation de l'anomalie de Kucera.* — L'anomalie de Kucera s'ajoutant à celle que nous étudions en rend l'étude difficile par la méthode tensiométrique dans le domaine 0,7 V. < P < 1,4 V. et peut amener des confusions dans l'interprétation des courbes polarométriques. Mais on peut se poser la question suivante : la cause de l'anomalie de Kucera, capable d'amener une discontinuité sur une courbe polarographique (12) ou sur une courbe tensiométrique (4) (corrélativement d'ailleurs comme l'ont montré Heyrovsky et Dillinger (24)), ne peut-elle pas intervenir aussi dans le phénomène étudié

dont l'interprétation donnée au § 7 serait à revoir ? Pour répondre il faut rappeler brièvement l'interprétation de l'anomalie de Kucera.

2) *Interprétation de l'anomalie de Kucera.* — On peut rendre compte du phénomène par la théorie de Heyrovsky (12, 13, 14, 15, 16) ou de Ilkovic (22).

Résumons la première.

Le courant à travers une cellule électrocapillaire dont les électrodes sont fixes diminue avec le temps parce qu'il se produit la polarisation de l'électrode capillaire (que nous supposerons cathode).

Si cette électrode a une surface périodiquement renouvelée elle est maintenue dans sa primitive condition par l'écoulement continuel du mercure. Dans ce cas, si la solution renferme une matière réductible, cette matière est adsorbée à la surface de la cathode et cette adsorption cause une imparfaite polarisation et son électroréduction assure une grande valeur de l'intensité du courant.

Dans le cas étudié, la solution étant ouverte à l'air, c'est l'oxygène dissous qui est la substance réductible, le courant mesuré est un *courant d'adsorption* qui croît linéairement avec la tension appliquée.

A une certaine valeur de cette tension polarisante P'_a (§ 17) c'est-à-dire à une certaine intensité, le taux de réduction est justement égal au taux d'adsorption de la matière réductible par la surface des gouttes, on a alors l'intensité maxima.

Si la tension électrique appliquée dépasse cette valeur le taux de la réduction est plus grand que le taux d'adsorption, la dépolarisation est incomplète et le courant baisse brusquement, c'est l'anomalie de Kucera (Heyrovsky dit la « concentration-polarisation » est atteinte).

Plus la solution est diluée plus P'_a est grande.

Cela explique que sur les réseaux (fig. 13) polarométriques d'isovoltage la cassure de Kucera apparaisse pour des concentrations d'autant plus fortes que P est plus faible, puisque c'est l'intensité du courant qui doit atteindre une valeur déterminée.

Quand cette intensité est atteinte l'interface est épuisée en matière réductible, le courant devient un courant de diffusion (par opposition au courant d'adsorption précédent) maintenu à sa valeur par le taux ordinaire de la diffusion de la matière réductible à travers la couche épuisée de la surface de l'électrode.

La valeur de P'_a est liée à la conductivité de la solution. Dans le domaine central étudié ($C = N/2\,000$) P'_a s'approche de P_m.

Remarque. — De part et d'autre de la chute de Kucera la droite de variation de I avec $(P - E_c)$ est unique et le rapport des sauts ΔE et ΔI (pour $P = P'_a$) est égal à $\rho = \frac{P - E_c}{I}$. Ceci est normal car pour qu'il y ait discontinuité de ρ il faudrait que la polarisation de l'électrode collectrice (égale à $P - E_c$) atteignit P_a ce qui ne se produit pas.

Ce résultat que l'anomalie de Kucera ne soit pas due à une variation

de résistance (mais de f. c. e. m.) recoupe celui établi différemment par Brdicka (26) et Dillinger (24). Cela affirme la dépendance des variables I et E.

Il nous faut voir si l'oxygène, responsable du ressaut de courant signalé par Heyrosky sur les courbes polarographiques et de la variation anormale de la tension superficielle sur les courbes électrocapillaires influence les autres singularités que nous avons signalées sur les mêmes courbes.

Nous avons donc fait une nouvelle série d'expériences en l'absence de cet oxygène cathodiquement réductible.

20. Expériences en l'absence d'oxygène dissous. — 1) *Elimination par barbotage d'hydrogène.* — L'oxygène est entraîné en faisant barboter dans la solution, maintenue à l'abri de l'air, un courant de gaz inerte (hydrogène). Ce courant est supprimé au moment de faire la lecture.

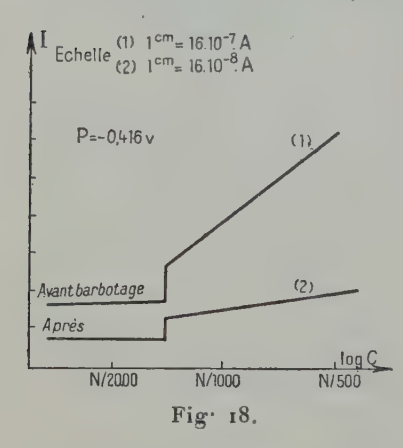


Fig. 18.

L'intensité du courant baisse au fur et à mesure de l'élimination de l'oxygène (la dépolarisation est de moins en moins bien assurée) puis après environ 1 heure de barbotage elle se fixe à une valeur considérablement plus faible (on change la sensibilité du galvanomètre).

Nous avons ainsi déterminé les bas courants pour des solutions de diverses concentrations et tracé la courbe polarométrique correspondante.

Résultat essentiel. — La variation brusque de l'intensité se retrouve, et pour les mêmes valeurs de c et de P, sur les courbes polarométriques après avoir éliminé l'oxygène des solutions.

La figure (18) montre deux portions de courbes polarométriques avant et après barbotage. Pour cette dernière l'échelle a été modifiée.

On voit que le ressaut de courant est environ 20 fois plus faible que pour les solutions ouvertes à l'air libre.

Par contre le ressaut dû à l'anomalie de Kucera ne s'observe plus pour ces solutions privées d'oxygène.

On ne trouve donc que des courbes polarométriques à deux discontinuités et non plus à trois.

D'une manière analogue l'élimination de l'oxygène dissous fait disparaître la « hernie » sur les courbes électrocapillaires mais conserve, et à leur place, les points anguleux α.

2) *Elimination de l'oxygène, dans la couche de passage, en présence d'un corps tensioactif.* — Heyrovsky signale aussi la disparition de l'anomalie de Kucera par addition à la solution d'un corps tensioactif, de fuchsine par exemple. Quand (sur une courbe polarographique I(P)) on approche de P'_a nous avons vu que la vitesse d'adsorption de l'oxygène devenait plus petite que la vitesse de

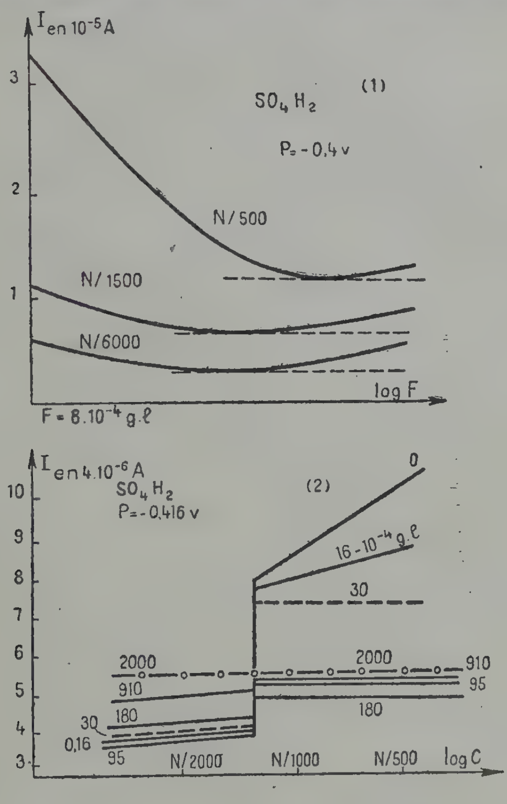


Fig. 19.

réduction. Cela produit un appauvrissement en oxygène autour de la goutte et un accroissement du champ électrique sous l'effet duquel les molécules de fuchsine sont plus fortement adsorbées chassant de l'interface des molécules d'oxygène. La présence du colorant accentue donc la perte en dépolarisant, en somme il y a une adsorption préférentielle du corps tensioactif, aux dépens de l'oxygène. Le courant est plus bas que sans fuchsine.

Nous avons étudié systématiquement la baisse de courant avec la concentration en fuchsine (fig. 19).

L'intensité baisse d'autant plus (à tension électrique de polarisation P constante) que la quantité de fuchsine ajoutée est plus grande, mais cet effet suppressif passe par un maximum (fig. 19, 1). Pour les solutions riches en SO_4H_2 (N/500) le courant décroît rapidement quand la teneur en fuchsine croît. Puis l'effet cesse et ce n'est que pour une assez forte teneur en fuchsine que le courant remonte légèrement.

Pour les solutions plus diluées l'abaissement est au début bien plus faible et au contraire le relèvement est plus accentué.

Ce fait ne semble pas avoir été signalé.

En corrélation voyons, ce qui sera plus intéressant, comment se déforme une courbe polarométrique au voisinage d'une des discontinuités étudiées (fig. 19, 2).

Soit par exemple, la courbe $P = -0{,}416$ V. qui présente une chute brusque de courant vers $c = N/1\,300$.

Quand la teneur en fuchsine croît la partie des courbes située à droite de la verticale de discontinuité est fortement abaissée et la pente de la courbe pratiquement annulée (ceci jusqu'à la teneur 18.10^{-3} g./litre). Puis il y a léger relèvement jusqu'à la teneur 2 g./litre que nous n'avons pas dépassée (la solution est alors très fortement colorée).

Simultanément la partie de la courbe située à gauche de la verticale de discontinuité est à peine abaissée et sa pente, déjà très faible, peu modifiée. Ceci jusqu'à la teneur 95.10^{-4} g./litre environ. Il y a ensuite un très fort relèvement.

En résumé. — La partie droite (côté des fortes concentrations) s'abaisse (en gros) et la partie gauche (côté des fortes dilutions) se relève (en gros) et la discontinuité a tendance à s'estomper.

La façon particulière dont se fait cette atténuation de la discontinuité peut s'interpréter aisément en accord avec l'interprétation que nous en avons donnée.

En effet du côté des fortes concentrations la couche superficielle mercure-solution est formée par une épiphase (du type U_2) tandis que du côté des fortes dilutions la couche superficielle mercure-solution est formée par une épiphase (du type U_1) plus concentrée. *On peut donc concevoir que l'adsorption de la fuchsine se fasse différemment sur ces deux épiphases.*

21. Interprétation des discontinuités sur les courbes polarométriques d'isovoltage. — Comme nous l'avons dit au § 14 le courant I est somme de deux termes :

$$I = i + i' \ (i \text{ et } i' \text{ en valeurs algébriques})$$

i courant électrocapillaire (de charge ou courant condensateur) et i' courant de conduction ; i est calculable d'après les valeurs de d, la dimension et la fréquence de chute des gouttes ; i est toujours infé-

rieur à I dès que la tension dépasse 0,25 V. ; $i = I$ pour $P = -0,20$ V. (§ 11); pour $P < 0,20$ V. nous verrons ce qui se passe.

Quand il y a une discontinuité on a en général :

$$\Delta I = \Delta i + \Delta i'.$$

Le saut Δi est prévisible quantitativement par application de la formule de Lippmann ; si Δd est le saut de la densité de charge superficielle en un point anguleux sur la courbe de Gouy on a :

$$\Delta i = n.s.\Delta d.$$

s étant la surface d'une goutte, n le nombre de gouttes par seconde ; on peut donc comparer dans chaque cas la valeur du saut mesuré sur la courbe polarométrique à la valeur du saut du courant de charge (remarquons que dans tous les cas ces valeurs sont appréciées avec une incertitude assez grande allant jusqu'à 20 o/o).

1) Comparaison de ΔI et de Δi en présence d'oxygène. Par exemple : solution SO_4H_2 N/1 500 discontinuité pour $P = -0,300$ V. on a calculé (§ 10) le saut Δd correspondant égal à 3 000 u. e. s. auquel correspond $\Delta i = +0,35.10^{-7}$ A. (+ car si P croît, d croît brusquement et i aussi) : la courbe polarométrique donne le ressaut du courant total : $\Delta I = -24.10^{-7}$ A. (— car si P croît I décroît brusquement).

Donc en présence d'oxygène le ressaut mesuré ΔI vaut 70 fois le ressaut calculé du courant de charge résultant de l'accroissement de la densité de charge et est de signe contraire.

Un résultat équivalent se retrouve quel que soit le cas considéré. Ce résultat ne doit pas nous étonner puisqu'on sait que l'électroréduction de l'oxygène dissous vient compliquer le passage du courant et que par suite, dans le cas où on opère à l'air libre, on ne saurait assimiler le courant total au courant de transport. Si donc une comparaison quantitative doit être tentée c'est dans le cas où cet oxygène est éliminé.

2) Comparaison de ΔI et Δi après la chute de Kucera. L'appauvrissement en oxygène dans la couche de passage est obtenu pour une tension suffisante supérieure à P'_a.

Exemple. — Solution SO_4H_2 N/1 000 discontinuité produite pour $P = 1,6$ V. :

$$\Delta i \text{ calculé} = -0,7.10^{-7} \text{ A.}$$
$$\Delta I \text{ mesuré} = +8.10^{-7} \text{ A.}$$

SO_4H_2 N/1 100 discontinuité produite pour $P = 1,88$ V. :

$$\Delta i \text{ calculé} = -1.10^{-7} \text{ A.}$$
$$\Delta I \text{ mesuré} = +10.10^{-7} \text{ A.}$$

Ici encore l'écart entre les deux valeurs est considérable, le saut mesuré valant 10 fois le saut prévu et les sens sont opposés ; toutefois

le rôle de l'oxygène est bien diminué quand la chute de Kucera a été produite sur les courbes polarométriques.

3) L'oxygène est éliminé complètement par un gaz inerte. Le rôle perturbateur de la matière réductible est annulé, l'électroréduction est impossible :

Solution SO_4H_2 N/1 300 discontinuité produite pour P = 0,42 V. :

$$\Delta i \text{ calculé} = + 0{,}2 . 10^{-7} \text{ A.}$$
$$\Delta I \text{ mesuré} = - 0{,}7 . 10^{-7} \text{ A.}$$

SO_4H_2 N/1 500 discontinuité pour P = — 0,30 V. :

$$\Delta i \text{ calculé} = + 0{,}35 . 10^{-7} \text{ A.}$$
$$\Delta I \text{ mesuré} = - 0{,}9 . 10^{-7} \text{ A.}$$

La discontinuité mesurée vaut ici environ trois à quatre fois la discontinuité calculée, mais les sens sont toujours opposés.

Remarque. — Nous n'avons pas à considérer le cas où l'oxygène est éliminé de la couche de passage par addition de fuchsine parce que l'adsorption de ce colorant modifie trop fortement la nature de l'épiphase de contact pour que la comparaison ait un sens.

4) *Conclusions.* — Il résulte de cet exposé que dans aucun cas le ressaut de courant mesuré ne coïncide avec le saut brusque de courant calculable en admettant la formule de Lippmann. La conclusion en est manifeste, c'est que le courant i' n'est jamais nul.

Abstraction faite de la cause perturbatrice düe au phénomène d'électroréduction, le ressaut du courant total est environ trois fois le ressaut du courant de charge et de sens opposé en général : on peut énoncer que le courant de conduction i', transporté par des particules électrisées qui traversent la couche de passage comme l'isolant d'un condensateur imparfait, subit une variation brusque quand, à tension constante P, la concentration brute de la solution passe par la valeur pour laquelle l'épiphase change.

D'où la règle : Quand, à tension constante, on passe d'un domaine de concentration à un autre l'intensité de courant subit une variation brusque parce que la nature de l'épiphase a changé (résultat de l'étude tensiométrique) et que chacune des épiphases offre à la diffusion des particules électrisées transportant le courant à travers la surface de contact une résistance différente (résultat de l'étude polarométrique), en même temps que sa capacité par unité de surface s'est modifiée (résultat de la théorie de Lippmann-Helmoltz). Seule en effet la théorie nous permet d'affirmer ce dernier point, rien ne nous aurait empêché de dire que c'était le ressaut Δi qui était nul et le ressaut ΔI dû seulement à $\Delta i'$ puisque l'expérience ne nous a permis que la mesure de la variation totale ΔI.

On peut toutefois soutenir cette affirmation (que $\Delta i' \neq 0$) en considérant le cas des très faibles polarisations.

On sait que dans ce cas (fig. 12) le courant est de faible intensité et négatif (le changement de signe est pour $P = 0{,}20$ V.). Ce bas courant est généralement considéré (23) comme étant uniquement un courant condensateur, c'est-à-dire destiné à maintenir la densité superficielle de charge à la valeur imposée par la valeur maintenue constante de P.

S'il en est ainsi nous devons trouver $\Delta I = \Delta i$ (i' étant nul), ou $\Delta I = 0$ si l'on n'admet pas la conclusion à vérifier.

Or on trouve, par exemple, pour la solution ClH N/3000 $P = 0$:

$$\Delta I = + 1{,}2.10^{-7} \text{ A.} \qquad \text{et} \qquad \Delta i = + 1{,}6.10^{-7} \text{ A.}$$

L'ordre de grandeur est le même et surtout les sens coïncident, compte tenu de l'incertitude sur chaque terme l'accord est acceptable ; ce dernier cas étudié est surtout intéressant à cause de la coïncidence du sens des discontinuités confirmant complètement que dans tous les autres cas les deux phénomènes, variation de la densité de charge et variation de la perméabilité de l'épiphase aux particules électrisées, interviennent simultanément.

5) Nous pouvons aussi confirmer le résultat déduit de la formule de Gibbs à savoir que, à tension constante, dans un certain domaine la nature de l'épiphase est indépendante de la concentration de la solution. En effet quand l'oxygène est éliminé la courbe polarométrique est formée de droites sensiblement parallèles et horizontales, donc dans chaque domaine le courant ne dépend pas ou peu de la concentration ; c'est que le courant est limité par le taux de la diffusion à travers la couche de passage, ce taux reste le même, à concentration variable, parce que l'épiphase ne changeant pas de nature la résistance « au contact » de la cellule reste la même. Comme la résistance ohmique qui s'y ajoute varie avec la concentration le courant n'est qu'à peu près indépendant de cette concentration (les droites ne sont qu'à peu près horizontales) ; mais la variation de cette résistance ohmique affecte peu l'intensité parce qu'elle est faible par rapport à la résistance au contact. On peut même préciser que, quand c croissant, on passe de l'épiphase (0) à l'épiphase (1) (plus riche) le courant baisse et quand on passe à l'épiphase (2) (plus pauvre) le courant croît.

Donc la résistance au contact est plus forte quand il y a davantage de corps dissous adsorbé.

Ce qui précède n'est valable qu'en l'absence d'oxygène, sinon le processus de passage des charges à travers la couche de passage est profondément modifié par le phénomène d'électroréduction, la résistance apparente peut alors dépendre de la concentration brute de la solution, en fait elle n'en dépend pratiquement pas pour les solutions diluées présentant l'épiphase (0).

CONCLUSION

En résumé nous avons établi quelques propriétés de la surface de contact mercure-solutions électrolytiques.

Par une étude tensiométrique nous avons établi :

1. A tension de polarisation constante la constitution de l'épiphase de contact est indépendante de la concentration de la solution tant qu'on évolue dans un domaine déterminé de concentration.

2. Pour une certaine concentration critique la nature de l'épiphase de contact change pour rester à nouveau la même dans un autre domaine (en employant la terminologie d'Adam on passe d'une épiphase « expansed » à une autre « condensed » (ou inversement)). Pour la concentration critique la couche superficielle est hétérogène et scindée en deux épiphases en équilibre mutuel.

3. Nous avons étudié la variation de cette concentration critique et le déplacement des domaines quand on fait varier la tension électrique de polarisation et nous avons pu préciser la concentration superficielle globale en ions du corps dissous des diverses épiphases et étudier sa variation avec le voltage appliqué.

4. De ces résultats nous avons déduit la présence d'anomalies sur les courbes électrocapillaires de Gouy se manifestant par des points anguleux. D'où le résultat :

Quand, à composition constante, la tension électrique varie la concentration superficielle varie aussi, mais pour une certaine tension, cette variation qui affectait une épiphase « expansed » affecte une épiphase « condensed » (ou inversement).

5. Ce passage doit s'accompagner d'une variation brusque de la densité superficielle de charge électrique ou d'une variation brusque de la résistance au contact goutte-solution.

Nous avons recherché dans la seconde partie les méthodes susceptibles de vérifier ces résultats.

La méthode d'évaluation de la densité superficielle a été trop imprécise pour vérifier le premier résultat, mais nous avons montré comment la méthode polarographique d'Heyrovsky utilisée d'une manière particulière ou une méthode électrométrique que nous avons mise au point permettait la seconde vérification montrant en même temps que l'oxygène dissous dans la solution amenait une complication par la superposition aux anomalies étudiées des anomalies de Kucera dont la localisation a dû être refaite dans chaque cas étudié.

6. Dans la dernière partie les mesures polarométriques ont été faites permettant d'énoncer le résultat prévu et confirmant ainsi les conclusions de l'étude tensiométrique :

Quand, à tension constante, la concentration de la solution varie-

la résistance au contact reste constante (si on a pris soin d'éliminer l'oxygène dissous) tant qu'on évolue dans un domaine déterminé de concentration indiquant que l'épiphase de contact est la même dans tout ce domaine. Une variation brusque de cette résistance au contact indique que pour une certaine concentration l'épiphase change de nature.

(Si l'oxygène est présent la résistance au contact ne reste pas constante dans chacun des domaines mais les variations brusques s'observent tout de même).

7. Ces résultats ont été établis pour quatre électrolytes différents (acides sulfurique, chlorhydrique, nitrique et chlorure de sodium).

Les similitudes observées pour ces quatre cas semblent permettre d'affirmer que la propriété établie est générale.

NOTE COMPLÉMENTAIRE

Un long délai, imputable aux conditions actuelles d'impression, ayant séparé la publication de ce travail de la soutenance, nous pouvons dans cette note faire état de résultats établis dans cette période.

Les résultats énoncés dans la conclusion précédente ont été reconnus valables pour d'autres électrolytes.

Les mesures ayant été poussées plus loin, nous avons mis en évidence dans quelques cas plus de deux discontinuités sur les courbes polarométriques.

L'ordre de grandeur des concentrations de discontinuité a été ainsi précisé :

$ClNa$: 10^{-4} N, 10^{-2} N.
ClK : 2.10^{-4} N, $2{,}5.10^{-3}$ N, 2.10^{-2} N.
Cl_2Ca : 4.10^{-4} N, $1{,}7.10^{-3}$ N, 5.10^{-3} N.
Cl_2Ba : $1{,}7.10^{-4}$ N, $1{,}2.10^{-3}$ N (pour ce groupe voir bibl. (28)).
$ClNH_4$: $1{,}2.10^{-4}$ N, $2{,}5.10^{-3}$ N (voir bibl. (29)).
SO_4Li_2 : $1{,}7.10^{-4}$ N, 10^{-3} N, $3{,}5.10^{-3}$ N.
CH_3COOH : 10^{-3} N, $3{,}3.10^{-2}$ N, 2.10^{-1} N.
$(COOH)_2$: 7.10^{-5} N, 3.10^{-4} N, $1{,}2.10^{-3}$ N.
$HONa$: $1{,}4.10^{-4}$ N, 10^{-2} N.

La généralité du phénomène semble bien établie.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Lippmann. — *Thèse Paris*, 1875.
(2) O. D. Cholwson. — *Traité de physique* (champ électrique constant), pour bibliographie générale sur électrocapillarité jusqu'en 1920.
(3) Gouy. — *Annales de physique*, 1903, **29**, 145.
(4) Kucera. — *Annalen der physik*, 1903, **11**, 529.
(5) L. Gay et Donnet. — *Journal de chimie-physique*, 1932, **29**, 385.
(6) L. Gay et M. Cerveau. — *Journal de chimie-physique*, 1935, **32**, 371.
(7) L. Gay et Raymond. — *Journal de chimie-physique*, 1939, **36**, 540.
(8) L. Gay et Méjean. — *Journal de chimie-physique*, 1940, **37**, 345.
(9) Adam et Jessop. — *Proceeding Royal Society*, 1926, **110**, 423.
(10) Gouy. — *Comptes Rendus Académie des Sciences*, 1900, **131**, 939.
(11) Gouy. — *Annales de physique*, 1917 [7], **1**.
(12) J. Heyrovsky et Simuneck. — *Philosophical magazine*, 1929, **7**, 951.
(13) J. Heyrovsky. — *Bulletin de la Société chimique de France*, 1927, **4**, 1224.
(14) J. Heyrovsky et Shikata. — *Recueil trav. chim. Tchéco.*, 1925, **46**, 496.
(15) J. Heyrovsky. — *Transactions Faraday Society*, 1924, **19**, 692.
(16) J. Heyrovsky. — *Philosophical magazine*, 1923, **45**, 303.
(17) S. Glasstone. — *Electrochimie des solutions* (Alcan, 1936), 394.
(18) L. Gay. — *Journal de chimie-physique*, 1937, **34**, 598.
(19) F. Bon. — *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 1940, **210**, 567.
(20) L. Gay. — *Journal de chimie-physique*, 1936, **33**, 476.
(21) L. Gay et Nogaret. — *Journal de chimie-physique*, 1936, **33**, 831.
(22) D. Ilkovic. — *Collect. trav. chim. Tchécoslovaquie*, 1936, **8**, 1.
(23) I. Slovodski. — *Comptes Rendus Académie des Sciences*, 1935, **200**, 811.
(24) J. Heyrovsky et Dillinger. — *Collect. trav. chim. Tchéco.*, 1930, **2**, 626.
(25) J. Heyrovsky. — *Actualités scient.*, n° 90, Hermann, 1934.
(26) R. Brdicka. — *Collect. trav. chim. Tchéco.*, 1936, **8**, 419.
(27) Helmoltz. — *Berliner Ber.*, 1881, 945.

BIBLIOGRAPHIE COMPLÉMENTAIRE

J. Jackson. — *Transactions Faraday Society*, 1940, **36**, 1248.
J. Palacios et R. Salcedo. — *Ann. Fisica y quimica Madrid*, 1943, **39**, 215.
W. Dickinson. — *Transactions Faraday Society*, 1944, **40**, 48.
C. C. Addison. — *Journal chimical Society*, 1945, 98 et 1944, 252.
A. A. Schuchowitsky. — *Nature*, 1945, **155**, 333.
M. Wales. — *Journal chem.-phys.*, 1944, **12**, 135.
L. Robida. — *Techn. Indust. mécan.* (Dunod), 1945, vol. II, 51.
J. J. Lingane et I. M. Kolthoff. — Intersciences Publishers (N.-Y.), 1941.
J. Heyrovsky. — *Analyst G. B.*, 1947, **72**, 229.
(28) F. Bon et P. Bringer. — *Bull. anal. C. N. R. S.*, 1948 *(à paraitre)*.
(29) F. Bon. — *Bull. anal. C. N. R. S.*, Archive originale, n° 254.

LE THÉORÈME DE NERNST ET LA THÉORIE DES GAZ RÉELS

Par Kyrille POPOFF [1]

I. — D'après un théorème fondamental de Nernst, l'entropie de l'unité de masse d'un corps homogène à l'état solide ou liquide, considérée comme une fonction S(T, z) de la température absolue T et de la variable z, où z représente, suivant le cas, le volume v ou la pression p, satisfait à l'équation suivante (*lim* désigne partout la limite vers laquelle tend la fonction quand T tend vers le zéro) :

$$lim\, [S(T, z_1) - S(T, z_2)] = 0.$$

Planck admet de plus qu'on a S(o, z) quel que soit z et que par conséquent on a, par exemple :

$$S(T, p) = \int_0^T \frac{C_p}{T}\, dt.$$

M. Popoff examine les conditions qui doivent être satisfaites par les fonctions dont dépend l'entropie pour que la courbe représentant S(Tz) présente pour $T = 0$ un point singulier de la nature indiquée. Considérant successivement les cas où $z = v$ et où $z = p$ et, dans le deuxième cas, tenant compte des identités telles que :

$$U(T, v) = U[T, v(T, p) = U(T, p)]$$

où U(T, z) est l'énergie interne du corps considérée comme fonction de T et de z il trouve que les conditions cherchées sont :

$$lim\, C_p = lim\, C_v = 0 \qquad lim\, \frac{\partial v(T, p)}{\partial T} = lim\, \frac{\partial p(T, v)}{\partial T} = 0.$$

L'auteur se demande alors : *Quelle doit être la forme de l'équation d'état d'un gaz réel pour qu'il suive le théorème de Nernst ?*

[1] Résumé d'un mémoire envoyé par M. le Prof. Popoff de Sofia (Bulgarie) : ce mémoire comprenait des tableaux numériques étendus que les difficultés actuelles n'ont pas permis d'imprimer *(Note de la Rédaction).*

Il trouve qu'il en est ainsi si cette équation a l'une des formes suivantes :

$$pv = RT^{1+\alpha} \qquad \left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT^{1+\alpha}$$

à la condition que α, *au voisinage de* $T = 0$, *soit une quantité positive (aussi petite que l'on veut).*

II. — Or, en considérant les corps suivants : Hélium, Hydrogène, Néon, Azote, Argon, pour lesquels on trouve, dans les Tables, des résultats de mesures permettant de dresser des tableaux de valeurs de l'exposant α, il montre qu'effectivement l'équation de la forme :

$$pv = RT^{1+\alpha}$$

suffit et que α, considéré comme fonction de T et de p, prend en effet des valeurs positives, et cela même pour des températures qui ne sont pas très basses.

Les résultats expérimentaux que M. Popoff a utilisés pour ses calculs sont principalement ceux d'Holborn et Otto, de Kamerlingh Onnes, Bocks, Penning, de Haas, qui se trouvent dans les Tables de Landolt (éditions de 1927 et 1931). Quelques valeurs (se rapportant par exemple aussi à des vapeurs sèches de H_2O) ont été prises dans les Tables publiées (1946) par Voukalovitch en U. R. S. S. ou dans l'ouvrage de Nernst : *Grundlagen des neuen Wärmesatses.*

L'auteur résume lui-même ainsi les conclusions de son travail :

L'analyse des résultats obtenus expérimentalement sur les valeurs de pv dans ces gaz ($H_e H_2 N_e N_2 Ar$) montre que α prend toujours des valeurs positives lorsque la température absolue T descend au-dessous d'une certaine valeur.

La formule fondamentale de thermodynamique :

$$C_p - C_v = T \frac{\partial p(T, v)}{\partial T} \frac{\partial v(T, p)}{\partial T}$$

prend ainsi la forme :

$$C_p - C_v = R(1 + \alpha)^2 T^\alpha$$

et on a bien, $\alpha(T, 0)$ étant positif : $lim\ (C_p - C_v) = 0$.

D'autre part, comme pour les gaz réels considérés $\frac{C_p}{C_v} = K > 1$ on a :

$$lim\ C_v = lim \frac{R(1+\alpha)^2}{K-1} T^\alpha = 0$$

et par conséquent :

$$lim\ C_p = 0.$$

Le postulat de Nernst s'applique donc bien aux gaz réels.

Le calcul de la chaleur moléculaire d'après la formule :

$$C_v = \frac{R(1+\alpha)^2}{K-1}$$

montre d'autre part que cette formule représente très bien les résultats des mesures directes dans un intervalle très large de températures.

La chaleur moléculaire C_v étant la chaleur spécifique à volume constant la limite C_v pour T tendant vers o suppose $p = 0$.

Pour He, H_2, Ne, N_2, Ar, à des températures basses, on trouve que $\alpha(T, 0)$ prend des valeurs positives, mais encore assez petites. Ainsi pour He on a $\alpha = +0{,}00079$ pour $T = 15°$. Cela montre que la formule de De Bye :

$$C_v = 4\alpha T^3$$

conduirait à admettre une diminution trop rapide de C_v avec la température absolue. A plus forte raison la formule d'Einstein :

$$C_v = 3R \frac{e^{\frac{\beta v}{T}}\left(\frac{\beta v}{T}\right)^2}{\left(e^{\frac{\beta v}{T}}-1\right)^2}$$

selon laquelle C_v deviendrait infiniment petit pour $T = 0$.

TABLE DES MATIÈRES
DU TOME 3

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1948, 4e TRIMESTRE, No D'ORDRE 730, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS.
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566), LAVAL, No 974. — 12-1948.

DATE DUE

UIC JUL 11 '86			
UIC-REC'D JUL 11 '86			

PERIODICALS MUST BE RETURNED
TO PERIODICALS DESK ONLY